

Tetrakis-(β -aminoäthyl)-äthylendiamin und sein Komplexbildungsvermögen

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der Philosophischen Fakultät II der
Universität Zürich

von

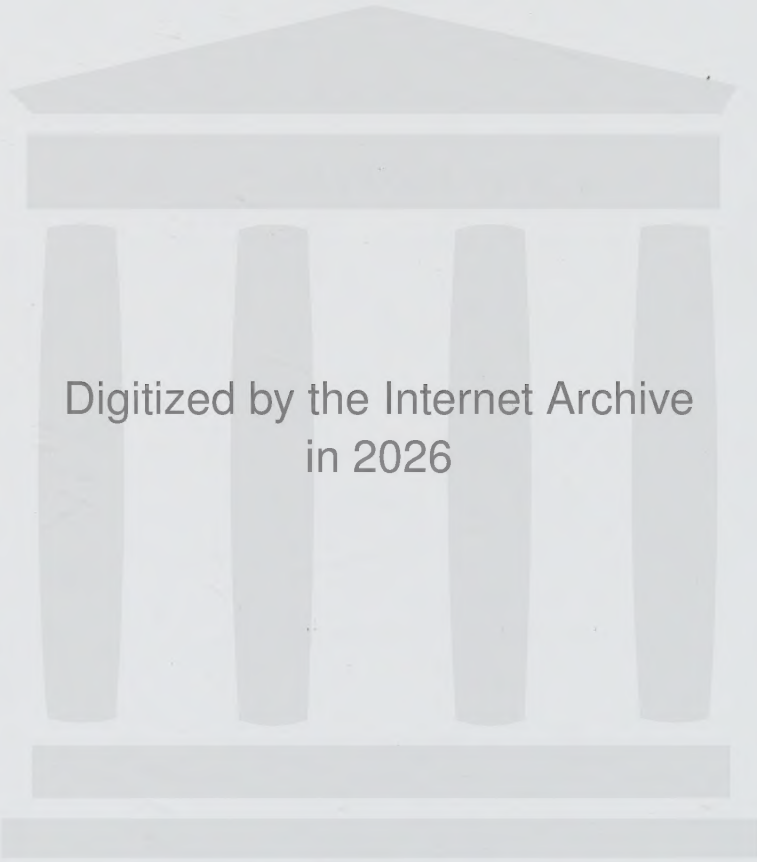
PAUL MOSER

aus Herzogenbuchsee

Begutachtet von
Herrn Prof. Dr. G. SCHWARZENBACH

ZÜRICH 1954

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie. AG., Basel



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507227_0083

Tetrakis-(β -aminoäthyl)-äthylendiamin und sein Komplexbildungsvermögen

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der Philosophischen Fakultät II der
Universität Zürich

von

PAUL MOSER

aus Herzogenbuchsee

Begutachtet von
Herrn Prof. Dr. G. SCHWARZENBACH

ZÜRICH 1954

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie. AG., Basel

Diese Arbeit entstand auf Anregung und unter der
Leitung von

Herrn Professor Dr. G. SCHWARZENBACH.

Ich möchte ihm für das Interesse, das er ihr stets
entgegenbrachte, und die mir dabei gewährte Hilfe
herzlich danken.



Separatabdruck aus Helvetica chimica acta, Volumen XXXV,
Fasciculus septimus (1952); Volumen XXXVI, Fasciculus tertius (1953).

Einleitung.

Von *Schwarzenbach* und *Prue* wurden vor einigen Jahren die Metallkomplexe einer Reihe aliphatischer Polyamine in wässriger Lösung untersucht. Es handelt sich dabei um Komplexe folgender Verbindungen:

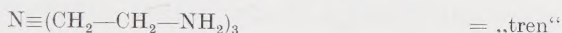
β, β' -Diamino-diäthylamin:



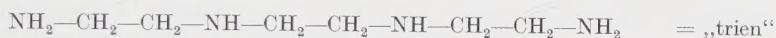
α, β, γ -Triaminopropan:



β, β', β'' -Triaminotriäthylamin:



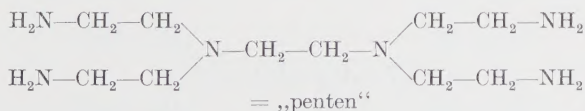
β, β' -Diamino-N, N'-diäthyl-äthylendiamin:



Als Anfangsglied dieser Reihe kann das Äthylendiamin („en“) aufgefasst werden, dessen Komplexbildungsvermögen von *Bjerrum* und *Nielsen* untersucht wurde. Wie aus den Strukturformeln ersichtlich ist, besitzen diese Amine das gemeinsame Merkmal, dass alle Aminogruppen derart am Kohlenstoffgerüst sitzen, dass sich bei ihrer Anlagerung an das Metallkation Fünferinge ausbilden können. Solche Fünferinge zeichnen sich bekanntlich im Vergleich zu anderen Ringsystemen durch ihre besonders hohe Stabilität aus.

Um die Reihe dieser Untersuchungen der Diamin-, Tri- und Tetraaminkomplexe zu vervollständigen, war es von Interesse, ein analog gebautes Amin zu finden, das einem Metallion sechs basische Stickstoffatome als Ligandatome zur Verfügung stellen kann, und das Komplexbildungsvermögen dieser Verbindung zu untersuchen. Diese beiden Aufgaben lagen der vorliegenden Arbeit zugrunde.

Unter den verschiedenen aliphatischen Hexaminen, die das geforderte Strukturmerkmal aufweisen würden, interessierte uns am meisten das beidseitig verzweigte N, N, N', N'-Tetrakis-(β -aminoäthyl)-äthylendiamin:



Es war zu erwarten, dass dieses Molekül ein stärkeres Komplexbildungsvermögen besitzt als ein offenkettiges Hexamin, weil auch das Tetramin „tren“ im allgemeinen stabilere Komplexe bildet als das isomere unverzweigte „trien“.

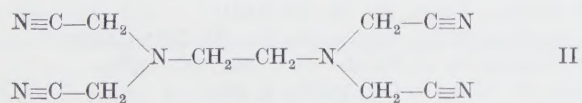
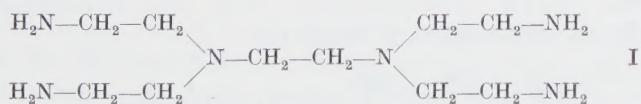
Der Darstellung dieses Komplexparters ist der erste Abschnitt „Herstellung des N,N,N',N'-Tetrakis(β -aminoäthyl)-äthylendiamin“ gewidmet. Hier werden auch die zahlreichen Versuche, dieses Amin mittels einer Nitrilreduktion herzustellen, kurz zusammengefasst. Ausser der Synthese, die schliesslich zum Ziele führte, wird auch eine Methode beschrieben, die das gesuchte Amin in grösseren Mengen herzustellen erlaubt. Sie wurde in einem späteren Zeitpunkt von W. Gauss in den Laboratorien der Bayer-Werke entwickelt. Fast das gesamte Ausgangsmaterial für die nachfolgenden Messungen wurde aber nach der ersten Methode dargestellt.

Die Untersuchung des Komplexbildungsvermögens diesesamins mit zweiwertigen Ionen der ersten Übergangsreihe und der zweiten Nebengruppe bildet den Inhalt des zweiten Abschnittes „Metallkomplexe mit Tetrakis(β -aminoäthyl)-äthylendiamin“. Es werden darin die auf potentiometrischen Messungen beruhenden Berechnungen der Komplexbildungs- und Basizitätskonstanten beschrieben. Die erhaltenen Resultate sowie das bei den übrigen Polyaminen dieser Reihe erworbene Tatsachenmaterial lassen interessante Vergleiche zwischen der Struktur der Liganden und ihrem Komplexbildungsvermögen zu. In einem dritten Abschnitt „Struktur und Komplexbildungsvermögen analog gebauter Polyamine“ wird versucht, solche Beziehungen aufzudecken, unter besonderer Berücksichtigung des beobachteten Chelateffektes.

Es ist vorgesehen, die zwei ersten Abschnitte dieser Arbeit in den *Helvetica chimica acta* zu publizieren. Diesem Umstand ist in der Abfassung des Textes Rechnung getragen worden.

N,N,N',N'-Tetrakis-(β -aminoäthyl)-äthylendiamin

Das im Titel genannte Hexamin mit der Konstitution I, welches befähigt sein sollte, einem Metallkation 6 basische Stickstoffatome als Koordinationspartner zur Verfügung zu stellen, interessierte uns als Komplexbildner.



a) Zuerst versuchten wir, die Verbindung durch Hydrieren des Äthylendiamin-tetranitriles II zu gewinnen, welches leicht aus Äthylendiamin, Formaldehyd und Blausäure erhältlich ist¹⁾. Die Reduktion wurde in zahlreichen Ansätzen bei Temperaturen von 40—130° und Wasserstoffdrucken von 130—200 Atmosphären in verschiedenen Lösungsmitteln und mit verschiedenen Katalysatoren durchgeführt. Gewöhnlich wurde die erforderliche Menge Wasserstoff während 10—15 Std. glatt aufgenommen. Die gefassten Polyamine betragen jedoch nur wenige Prozente der Theorie und erwiesen sich als Gemische, deren Aufarbeitung sehr leistungsfähige Destillationskolonnen benötigt. Mit den uns zur Verfügung stehenden Geräten konnten wir keine einheitlichen Fraktionen fassen. Unsere Präparate verbrauchten bei der Neutralisation mit HCl an der Wasserstoffelektrode 1 Mol Säure pro 65 bis 110 g, während I als vierprotonige starke Base ein Äquivalentgewicht von 58,1 vorhersehen liess. Zudem zeigten die Titrationskurven Puffergebiete bei pH-Werten von 6 und 7, was ebenfalls mit der Struktur I nicht erklärbar ist. Weiter hatten die Präparate einen zu kleinen Stickstoffgehalt. Diese Ergebnisse beweisen, dass bei der Hydrierung unter Cyclisierung auch sekundäre Aminogruppen entstehen, offenbar Piperazinderivate. Das ist verständlich, weil die Reduktion ja über die sehr reaktionsfähigen Aldimine verläuft²⁾.

Durch Änderung der Reaktionsbedingungen wurde versucht, die Bildung von cyclischen Produkten zu unterdrücken. Bei der Durchführung der Reaktion in Wasser wurde durch verschiedene Zusätze wie NH_3 , NH_4Cl , Essigsäure, Natriumacetat der pH-Wert variiert. Dann wurde flüssiger Ammoniak als Lösungsmittel verwendet, in welchem die Bildung sekundärer Amine bei der Reduktion von Nitrilen zurückgedrängt sein soll³⁾. Als Katalysator diente sowohl nach Pavlik & Adkins⁴⁾ als auch nach Cornubert & Phéllisse⁵⁾ hergestelltes Raney-Nickel. Einmal wurde auch Raney-Kobalt verwendet, wobei aber gar keine Wasserstoffaufnahme eintrat. In einigen Versuchen wurde pro Mol Tetranitril ein Formelgewicht Kobalt(II)-chlorid zugesetzt, um die bei der Reduktion entstehenden Aminogruppen durch Komplexbildung abzufangen und der Kondensation mit Aldimidgruppe n zu entziehen. Stets waren aber die Ausbeuten an flüchtigen Polyaminen schlecht und die Präparate uneinheitlich.

Ein Reduktionsversuch mit Methyliminodiacetonitril $\text{CH}_3-\text{N}=(\text{CH}_2-\text{CN})_2$ machte die negativen Befunde mit II verständlich. In flüssigem NH_3 lieferte die Reaktion nämlich das Triamin $\text{CH}_3-\text{N}=(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_2$ und Methylpiperazin $\text{CH}_3-\text{N}=(\text{CH}_2-\text{CH}_2)=\text{NH}$ in etwa gleicher Menge mit je etwa 15% Ausbeute. Wenn wir annehmen, dass auch die beiden Hälften von II je zu Triamin und Piperazin im Verhältnis von 1:1 reduziert werden, berechnet sich für das zu erhaltende Polyamingemisch 25% Hexamin I; 25% Äthylendipiperazin und 50% Piperazyl-äthyl-triamin. Der grösste Teil von II wird aber nur teilweise reduziert und bleibt dann bei der Extraktion der stark alkalischen Lösung mit Dioxan (s. exp. Teil) in der wässrigen Phase.

Einige Reduktionen von II wurden auch in Essigsäureanhydrid mit Platinoxid als Katalysator⁶⁾ durchgeführt. Hier waren die Ausbeuten an Polyamingemisch besonders schlecht, und dieses wies ein besonders hohes Äquivalentgewicht auf, was auf starke Cyclisierung schliessen lässt. Vergeblich waren auch die Reduktionsversuche von II mit LiAlH_4 in Tetrahydrofuran. Dabei entstehen schwerlösliche Anlagerungsprodukte an unvollständig reduziertes Tetranitril.

b) Das Tetraphtalid IV der gesuchten Verbindung I wurde schliesslich durch Kondensation von β, β' -Diphtalimido-diäthylamin(III) mit Dibromäthan erhalten:

¹⁾ F. P. 831985; C 1939, I, 3960.

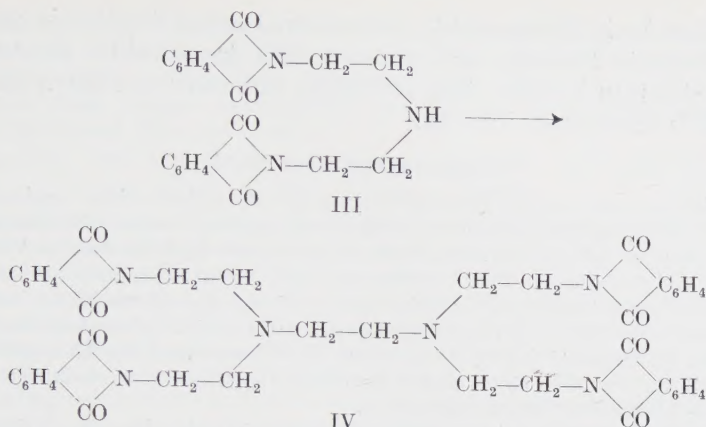
²⁾ J. Schweegler & H. Adkins, Am. Soc. 61, 3500 (1939).

³⁾ R. Schröter, Angew. Ch. 54, 256 (1941).

⁴⁾ A. A. Pavlik & H. Adkins, Am. Soc. 68, 1471 (1946).

⁵⁾ R. Cornubert & J. Phéllisse, C. r. 229, 460 (1949).

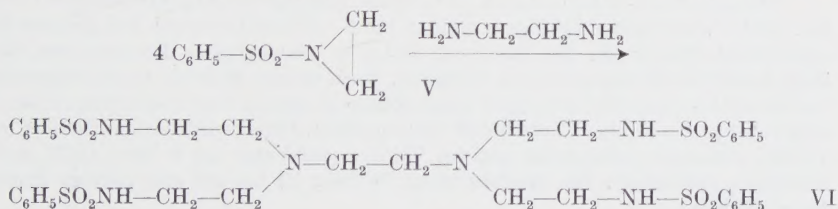
⁶⁾ Nach R. Adams, s. Org. Synth. I, 466.



Das Diphtalid III ist schon von *Mann*¹⁾ beschrieben worden und wurde nach seinen Angaben aus Diäthanolamin über β, β' -Dichlor-diäthylamin, welches mit Phtalimidkalium umgesetzt wurde, gewonnen. Direkt ausgehend von Diäthylentriamin konnten wir III nicht erhalten.

Die Verseifung von IV mit konz. HCl lieferte das Pentahydrochlorid des Hexamins I, dessen Neutralisationskurve mit NaOH mit den Erwartungen genau übereinstimmte. In einem tief liegenden Puffergebiet unterhalb von $\text{pH} = 3$ wird das erste Proton abgegeben und es entsteht das Tetraammoniumion, welches seine 4 Protonen dann erst oberhalb $\text{pH} = 8$ in einem einzigen Puffergebiet verliert. Das Hexamin I ist also in der Tat eine vierprotonige starke Base. Ein fünftes Proton wird erst im stark sauren Gebiet aufgenommen.

c) In den Laboratorien der *Bayer-Werke* in Leverkusen wurde ebenfalls an der Herstellung des Hexamins I gearbeitet²⁾. Sein Benzolsulfosäure-Derivat VI wurde dabei durch Kondensation des Benzolsulfo-äthylenimides (V)³⁾ mit Äthylendiamin erhalten:



Die Verseifung von VI mit starker Schwefelsäure geht glatt, hingegen ist die Abscheidung des Hexamins mit Alkali eine äusserst mühsame Operation, da dabei riesige Mengen von Salzen entstehen,

¹) *F. G. Mann*, Soc. 1934, 464.

²⁾ Herrn Direktor *Otto Bayer* möchten wir bestens für die Übernahme dieser Aufgabe danken.

³) D. R. P. 695331, *J. Nelles, E. Tietze & O. Bayer.*

welche das Amin I hartnäckig festhalten. Das schliesslich in grösserer Menge isolierte Produkt und sein mit HCl dargestelltes Pentahydrochlorid stimmte in allen Eigenschaften mit dem in Zürich nach der Methode b erhaltenen überein.

Experimenteller Teil.

Reduktionsversuche: Die Hydrierungen von II wurden in einem heizbaren Rühr-autoklaven aus Chromstahl ausgeführt. Nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme wurde das Lösungsmittel (meistens fl. Ammoniak) weggedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und die Lösung in einer Druckflasche mit H_2S behandelt, um die Schwermetalle zu entfernen (zugesetztes Kobalt, Nickel vom in Lösung gegangenen Katalysator). Nun wurde erneut konzentriert, die Lösung mit fester NaOH versetzt und die Amine mit Dioxan ausgezogen. Die Dioxanlösung wurde mit fester NaOH entwässert, das Lösungsmittel entfernt und die Polyamine im Hochvakuum destilliert. Anschliessend wurde in einer Kolonne mit grossem Rücklaufverhältnis fraktioniert.

N,N,N',N'-Tetrakis-(β -phthalimidoäthyl)-äthylendiamin (IV): 9 g des reinen, aus Äthanol umkristallisierten Diphtalides III vom Smp. 174—176° wurden mit 1,16 g Dibromäthan gut gemischt und in einem Druckrohr während 1½ Std. auf 180—190° erhitzt. Das zusammengesinterte, braune Reaktionsprodukt wurde dann pulverisiert und mit 96-proz. und weiter mit absolutem Alkohol erschöpfend ausgekocht und extrahiert. Der unlösliche Rückstand vom Smp. 193—196° wurde aus einem Gemisch von Chloroform und Methanol umkristallisiert und über P_2O_5 getrocknet. Das reine Produkt schmilzt bei 195—197°. Die Ausbeute betrug 1,4 g oder 30% der Theorie.

$C_{42}H_{36}O_8N_6$	Ber. C 67,01	H 4,82	N 11,17%
(752,76)	Gef. „ 66,45	„ 4,78	„ 10,83%

Die Kondensation von III mit Dibromäthan wurde auch in Lösungsmitteln, nämlich in Cyclohexanon und in Dimethylformamid, versucht. Dabei bildeten sich aber Nebenprodukte.

Hexamin I aus dem Tetraphthalimid IV: 1,9 g des Tetraphthalimides wurden mit 15 ml konz. HCl in einem Bombenrohr 5 Std. auf 150—170° erhitzt. Bei kürzerer Dauer oder niedrigerer Temperatur ist die Hydrolyse unvollständig. Nach dem Öffnen der erkalteten Rohre wurde die ausgefallene Phtalsäure abfiltriert und die Lösung im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand kann aus 80-proz. Alkohol umkristallisiert werden, wobei das Pentahydrochlorid des Hexamins in farblosen Nadeln erhalten wird, die bei 100° über P_2O_5 getrocknet wurden.

$C_{10}H_{28}N_6$, 5 HCl	Ber. C 28,96	H 8,02	N 20,27	Cl 42,75%	Äqu.-Gew. ¹⁾ 414,7
(414,70)	Gef. „ 29,05	„ 7,84	„ 20,18	„ 42,7 %	„ „ 415

Benzolsulfo-äthylenimid (V): In eine Lösung von 90 g Äthylenimin in 1120 ml 2-n. NaOH wurde unter kräftigem Rühren bei 0—5° ziemlich rasch 352 g reines Benzolsulfochlorid eingetropft. Das Imid fällt dabei in erbsengrossen Körnern aus, die noch Benzolsulfochlorid eingeschlossen enthalten. Nach einigen Stunden wurde abgesaugt, das Produkt unter etwas Mutterlauge in einem Mörser zu feinem Pulver zerrieben, dieses wieder aufgeschlämmt und über Nacht bei 0° weitergerührt. Dann wurde erneut filtriert, mit viel Wasser gewaschen, abgepresst und im Vakuumexsikkator bei 0° über $CaCl_2$ und dann über P_2O_5 getrocknet. Das staubtrockene Produkt ist bis auf eine geringe Trübung in Benzol löslich.

Tetra-Additionsverbindung VI: 219,6 g (1,2 Mol) des Imides V wurden in 250 ml absolutem Benzol gelöst (die Trübung wurde durch Filtration entfernt) und innerhalb 40 Min. bei 20—25° unter Rühren mit einer Mischung von 0,25 Mol wasserfreiem Äthylendiamin und 50 ml Benzol tropfenweise versetzt. Nach anfänglicher Trübung wird wieder eine klare, hellgelbe Lösung erhalten. Es wurde 4½ Std. bei 20° weitergerührt, wobei sich das Addukt langsam in schweren Kristallen abschied. Schliesslich wurde noch

¹⁾ Das Pentahydrochlorid verbraucht bis zum grossen pH-Sprung 1 Formel-Gew. NaOH,

45 Std. bei 30° unter Rühren gehalten, dann kalt abgesaugt, mit Benzol nachgewaschen und getrocknet. Derart wurden 168,9 g (84,8% d. Th.) der Additionsverbindung vom Smp. 144,5–146,5° in schneeweissen Kristallen erhalten. Für die Analyse wurde aus der zehnfachen Menge Dioxan umkristallisiert und bei 100° über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet. Smp. 148–149°.

$C_{34}H_{44}O_8N_6S_4$ Ber. C 51,48 H 5,60 N 10,60 S 16,18% Mol.-Gew. 792,8
 Gef. „ 51,53 „ 5,60 „ 10,24 „ 16,40% „ „ 770 ($\pm 10\%$)

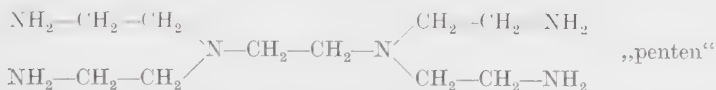
Hexamin I aus VI: 422 g des aus Dioxan umkristallisierten Adduktes wurden in einer Mischung von 160 ml Wasser und 635 g konz. reiner Schwefelsäure durch 7stündiges Erwärmen auf 150° unter gutem Rühren verseift. Nach dem Erkalten bilden sich zwei Schichten, von denen die eine bisweilen erstarrt. Es wurde vorsichtig mit 400 ml Wasser versetzt und dann mit NaOH stark alkalisch gemacht. Da sich das Amin meist nicht an der Oberfläche des Salzbreies ausscheidet, wurde nun im Vakuum weitgehend eingedampft und die Salzmasse mit gekühltem Alkohol mehrmals ausgezogen. Das Natriumsalz der Benzolsulfosäure wird dabei auch gelöst, fällt aber beim Abkühlen der Extrakte auf -20° weitgehend wieder aus. Es wurde abgekühlt, filtriert, der Alkohol entfernt und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Das reine Hexamin stellt eine farblose, ölige Flüssigkeit dar, Sdp. 139–143°/0,06 mm, $n_D^{20} = 1,5104$.

$C_{10}H_{28}N_6$ (232,4) Ber. N 36,18% Gef. N 36,34; 36,04%

Beim Einleiten von HCl in die alkoholische Lösung des Hexamins entsteht das oben beschriebene Pentahydrochlorid.

Metallkomplexe mit Polyaminen X: Mit Tetrakis-(β -aminoäthyl)-äthylendiamin = „penten“

Das im Titel genannte Hexamin¹⁾:



ist die erste Verbindung, welche einem Metallkation bei der Komplexbildung sechs gleichartige Gruppen, nämlich sechs basische Stickstoffatome, zur Verfügung stellen kann. Der erste hexafunktionelle („hexadentate“) Komplexpartner, der bekannt wurde, ist wohl das Anion Y^{4-} der von uns eingehend untersuchten Äthylendiamin-tetraessigsäure. Dieses verfügt über zwei basische Stickstoffatome und vier Carboxylatgruppen, und wir konnten beweisen²⁾, dass in einigen Fällen, wie z. B. beim Co^{III} - und Fe^{III} -Komplex, alle sechs Gruppen vom Metall als Koordinationspartner verwendet werden. Ein weiterer in den letzten Jahren verwendeter hexafunktionaler Komplexpartner ist das Kondensationsprodukt von Salicylaldehyd mit Äthylen-bis-(aminoäthyl)-thioäther³⁾.

¹⁾ Herstellung s. *W. Gauss, P. Moser & G. Schwarzenbach, Helv. 35, 2359 (1952).*

²⁾ *G. Schwarzenbach & J. Heller, Helv. 34, 578 (1951).*

³⁾ *J. Collins, F. P. Dwyer & F. Lions, Am. Soc. 74, 3134 (1952).*

Gegenüber diesen beiden Verbindungen weist das obige Hexamin den Vorteil einer äusserst einfachen Struktur auf. Seine Molekel enthält die Atomanordnung des Äthylendiamins „en“, des klassischen Komplexpartners, fünfmal, so dass sich ein System von fünf kondensierten gleichartigen Chelat-5-ringen ausbilden kann. Folgerichtig bekommt dieses Hexamin die Bezeichnung „penten“ in Übereinstimmung mit den Zeichen „den“, „tren“ und „trien“ für das Diäthylentriamin und die beiden Triäthylentetramine.

Auch diesmal haben wir das Komplexbildungsvermögen nicht durch präparative Darstellung der äusserst leicht löslichen Komplexsalze, sondern mit Hilfe von Gleichgewichtsmessungen untersucht. Diese geben uns Auskunft über die in wässriger Lösung eines Gemisches von Hexamin und Metallkation bei verschiedenen pH-Werten auftretenden Teilchen und erlauben die Berechnung ihrer Stabilität. Das Prinzip der Messmethode ist im Artikel I dieser Serie¹⁾ beschrieben worden und besteht in der Auswertung exakter in Gegenwart der Metallsalze mit NaOH aufgenommenener Neutralisationskurven der Polyamin-hydrochloride. Beim Hexamin wurde stets vom Pentahydrochlorid {penten, 5 HCl} ausgegangen. Prinzipiell Neues tritt dabei nicht auf. Allerdings sind die Verhältnisse etwas komplizierter als bei den Tri- und Tetraminen, weil beim „penten“ ein vierprotoniges Puffergebiet auszuwerten ist.

Wie früher bedeuten:

Einfache Neutralisationskurve: Titration von $H_5penten^{+3}$

($c = 10^{-3}$) bei Abwesenheit von Schwermetallen.

Überschusskurve: Titration bei Gegenwart eines 10-fachen Überschusses an Schwermetallsalz: $[penten]_t = 10^{-3}$; $[M]_t = 10^{-2}$.

Äquivalentkurve: Titration eines äquivalenten Gemisches von Amin und Schwermetallsalz: $[penten]_t = [M]_t = 10^{-3}$.

In allen Fällen wurde bei der Titration so viel „KCl“ zugefügt, dass die ionale Stärke 0,1 betrug. Nur bei Quecksilber wurde in 0,5-n. KCl gearbeitet, um die für ein solches Lösungsmittel geltenden Daten über die Chlorokomplexbildung von *Sillen*²⁾ verwenden zu können. Für die Messung der Konzentration $[H]$ (und nicht der Aktivität (H^-)) diente die Wasserstoff- oder die Glaselektrode. Der pH-Wert bedeutet also stets: $\log [H]$. Die Grösse „a“ ist die pro Formelgewicht $\{H_5pentenCl_5\}$ zugefügte Anzahl Formelgewichte NaOH. Aus „a“ wurde zunächst der wahre Neutralisationsgrad „g“ des Hexamins berechnet, also die Anzahl der Protonen, die durchschnittlich auf der „penten“-Molekel sitzen:

$$g = \frac{\sum_{j=1}^5 j \cdot [H_jpenten]}{[penten]_t} = 5 - a + \frac{([OH] - [H])}{[penten]_t} \quad (1)$$

¹⁾ G. Schwarzenbach, *Helv.* **33**, 947 (1950).

²⁾ L. G. Sillen, *Acta chem. Scand.* **3**, 539 (1949).

Für die Berechnung der Hydroxylionenkonzentration wurde verwendet: $[H] \cdot [OH] = 1,08 \cdot 10^{-14}$ 1).

A. Die Protonkomplexe.

Unter Protonkomplexen verstehen wir die Ammoniumionen $H_1penten$, $H_2penten$ ², $H_3penten$ ³, $H_4penten$ ⁴ und $H_5penten$ ⁵. Ein Hexaammoniumion kann sich im Aciditätsbereich des Wassers nicht mehr bilden, was nicht verwunderlich ist, da ja auch im Kation H_3tren ³: $N \equiv (CH_2 - CH_2 - NH_3)_3$ die Basizität des zentralen Stickstoffs durch die endständigen positiven Ladungen der drei Ammoniumgruppen derart stark geschwächt ist, dass dieses kein Proton mehr zu addieren vermag²). Das Kation $H_5penten$ ⁵ ist in dem Pentahydrochlorid³) enthalten, mit dem alle Messungen ausgeführt worden sind.

Die oberste Kurve, Fig. 1, ist die einfache Neutralisationskurve von $H_5penten$ ⁵. Das tiefliegende Puffergebiet zwischen pH 3 und 4 zeigt,

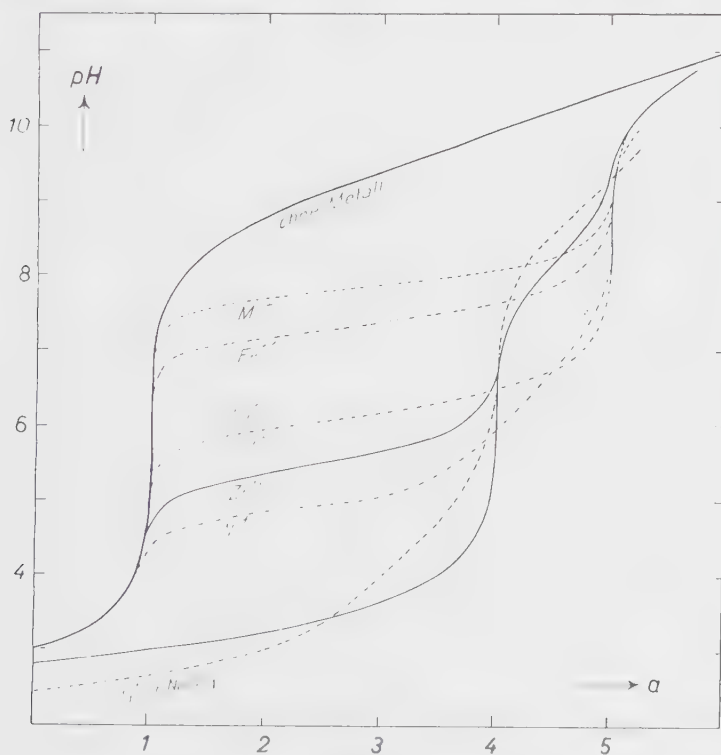


Fig. 1.

Einfache Neutralisationskurve des Salzes {penten, 5 HCl}
und die Äquivalentkurven.

1) Harned-Owen, „The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions“, New York 1941.

2) J. E. Prue & G. Schwarzenbach, Helv. **33**, 963 (1950).

3) Herstellung s. W. Gauss, P. Moser & G. Schwarzenbach, Helv. **35**, 2359 (1952).

dass dieses Pentaammoniumion ein recht starker Protonendonator ist, mit einem pK-Wert von nur etwa $1,4 \pm 0,2$. Da $[H]$ gross ist, ist nach (1) g und damit der erwähnte pK-Wert mit einem grossen Fehler behaftet.

Bei $a = 1$ zeigt die einfache Neutralisationskurve einen scharfen pH-Sprung, der mit grosser Genauigkeit festgelegt werden kann. Hier liegt das Tetraammoniumion $H_4penten$ ⁴ vor, welches die vier Ammoniumgruppen sicher endständig aufweist, so dass sie räumlich voneinander möglichst weit voneinander entfernt sind. Aus diesem Grunde unterscheiden sie sich nur noch wenig voneinander im pK-Wert, so dass ihre Puffergebiete eine einzige Flachzone bilden, die sich von pH = 7,5 bei $a = 1$ bis 10,5 erstreckt, um dort (bei $a = 5$) in das durch freie Hydroxylionen gepufferte Gebiet überzugehen. Diese Flachzone liefert uns die vier Basizitätskonstanten des Hexamins mit $j = 1$ bis 4:

$$K_{H_4penten}^H = \frac{[H_4penten]}{[H] \cdot [H_{j-1}penten]} \quad (2)$$

Sie wurden mit Hilfe unseres graphischen Näherungsverfahrens¹⁾ unter Verwendung von Gleichung (3) ermittelt und sind für drei verschiedene Lösungsmittel in Tabelle 1 zusammengestellt:

$$\begin{aligned} &g + (g-1) \cdot [H] \cdot K_{H_4penten}^H + (g-2) \cdot [H]^2 \cdot K_{H_4penten}^H \cdot K_{H_3penten}^H + \\ &(g-3) \cdot [H]^3 \cdot K_{H_4penten}^H \cdot K_{H_3penten}^H \cdot K_{H_2penten}^H + \\ &(g-4) \cdot [H]^4 \cdot K_{H_4penten}^H \cdot K_{H_3penten}^H \cdot K_{H_2penten}^H \cdot K_{H_1penten}^H = 0 \end{aligned} \quad (3)$$

Tabelle 1.

Logarithmen der scheinbaren Basizitätskonstanten von „penten“ bei 20°

Lösungsmittel	$\log K_{H_4penten}^H$	$\log K_{H_3penten}^H$	$\log K_{H_2penten}^H$	$\log K_{H_1penten}^H$
I. 0,1-n. KCl	10,20	9,70	9,14	8,56
II. 0,5-n. KCl	10,23	9,83	9,54	8,85
III. 0,07-n. KCl + 0,01-m. Na ₂ SO ₄	10,20	9,70	9,26	8,70

Die Zahlen der Tab. 1 konnten weitgehend vorhergesagt werden, bevor wir das Hexamin in Händen hatten. Polyäthylen-polyamine besitzen so viele hohe pK-Werte als endständige Aminogruppen vorhanden sind, das Triamin „den“ und das Tetramin „trien“ deren zwei, das Tetramin „tren“ deren drei, und das Hexamin „penten“ musste deshalb schon im alkalischen Gebiet vier Protonen anlagern können. Der grösste dieser pK-Werte liegt stets etwas über 10 und die Differenzen zweier benachbarter pK-Werte betragen bei $\mu = 0,1$ etwa 0,5 oder etwas mehr²⁾.

¹⁾ G. Schwarzenbach, Helv. **33**, 947 (1950).

²⁾ Vgl. auch R. Rometsch, A. Marxer & K. Miescher, Helv. **34**, 1611 (1951).

Man konnte ebenfalls vorhersagen, dass die 5. Basizitätskonstante des Hexamins sehr klein sein muss, nämlich wesentlich kleiner als die dritte des Triamins „den“ ($\log K_{H,den}^H = 4.3$), da die Basizität der beiden zentralen Stickstoffatome im Kation $H_4penten^{+4}$ nicht nur durch zwei, wie bei H_2den^{+2} , sondern durch vier positive Ammoniumladungen geschwächt wird. Der experimentelle, gemessene Wert von $\log K_{H_3penten}^H = 1.4$ passt sehr gut zu dieser Überlegung.

Die Bestimmung der pK-Werte im Lösungsmittel II wurde wegen den bevorstehenden Messungen mit Quecksilber ausgeführt. Die Wirkung der veränderten ionalen Stärke auf die pK-Werte nimmt mit der Zahl der Protonen j zu, wie es zu erwarten war.

Weil bei den Überschusskurven die Schwermetalle häufig in Form ihrer Sulfate Verwendung fanden, wurde mit der Bestimmung im Lösungsmittel III auch der spezifische Einfluss der Sulfationen auf die pK-Werte untersucht. Wiederum ist dabei eine deutliche Stabilisierung der hochgeladenen Ammoniumionen, nämlich von $H_3penten^{+3}$ und insbesondere von $H_4penten^{+4}$ festzustellen, die allerdings nicht so stark ist wie bei H_3ptn^{+3} und H_4trien^{+4} , offenbar weil die Ammoniumgruppen im $H_4penten^{+4}$ räumlich weiter auseinanderliegen. Diese Erhöhung der pK-Werte ist offenbar auf die Bildung assoziierter Ionenpaare mit Sulfationen zurückzuführen. Einige Versuche haben gezeigt, dass man diese Assoziation wahrscheinlich nicht mit dem Massenwirkungsgesetz beschreiben kann, genau so wenig wie dieses bei den losen Additionsprodukten der Sulfationen mit zweiwertigen Metallkationen gelingt¹⁾.

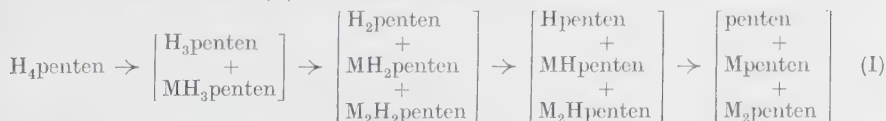
B. Die Metallkomplexe.

Die Überschusskurven von $H_5penten^{+5}$ – nur diejenige mit Cu^{+2} bildet eine Ausnahme – sind bis $a = 1$ mit der einfachen Neutralisationskurve identisch. Das bedeutet, dass die Teilchen $H_5penten^{+5}$ und $H_4penten^{+4}$ nicht an der Komplexbildung mit dem Metall teilnehmen. Es gibt also kein $MH_5penten^{+7}$ und kein $MH_4penten^{+6}$.

Die Reaktion mit dem Metallkation findet erst zwischen $a = 1$ und $a = 5$ statt. Das zwischen diesen Grenzen liegende Puffergebiet lässt sich auch bei der Überschusskurve mit Gleichung (3) darstellen, wobei aber andere, kleinere scheinbare Basizitätskonstanten benötigt werden, die wir mit der Marke' kennzeichnen:

$$\sum_{j=0}^4 (g-j) \cdot [H]^j \cdot \bar{K}_{H_jpenten}^H = 0. \quad (3')$$

Da der Neutralisationsvorgang bei Gegenwart von überschüssigem Metallsalz nach (I) zu formulieren ist:



¹⁾ I. Leden, Acta chem. Scand. **6**, 971 (1952).

so haben diese neuen Basizitätskonstanten die folgende Bedeutung:

$$K'_{H_jpenten} = \frac{[H_jpenten] + [MH_jpenten] + [M_2H_jpenten] + \dots}{[H] \cdot ([H_{j-1}penten] + [MH_{j-1}penten] + [M_2H_{j-1}penten]) \dots} \quad (2')$$

mit $j = 1, 2, 3, 4$

Aus dieser Gleichung wird erhalten:

$$K'_{H_jpenten} = K_{H_jpenten}^H \cdot \frac{1 + [M] \cdot K_{MH_jpenten}^M + [M]^2 \cdot K_{M_2H_jpenten}^M + \dots}{1 + [M] \cdot K_{MH_{j-1}penten}^M + [M]^2 \cdot K_{M_2H_{j-1}penten}^M + \dots} \quad (4)$$

Es gibt vier solcher Konstanten, $K'_{H_jpenten}$ mit $j = 1, 2, 3, 4$, und man erkennt, dass man aus diesen die vier Komplexbildungskonstanten:

$$K_{MH_jpenten}^M = \frac{[MH_jpenten]}{[M] \cdot [H_jpenten]} \quad \text{mit } j = 0, 1, 2, 3 \quad (5)$$

berechnen kann, wenn es keine bi- und polymetallischen Komplexe gibt, denn dann bleiben von den Ausdrücken im Zähler und Nenner des Bruches von (4) nur die beiden ersten Glieder stehen.

Alle Überschusskurven wurden vorerst mit Hilfe dieser Annahme der Abwesenheit bi- und polymetallischer Teilchen $M_2H_jpenten$, $M_3H_jpenten$ usw. ausgewertet. In der Regel tritt dabei eine weitere Vereinfachung ein, weil die Protonen bei Reaktion (I) nicht einzeln austreten. Man erkennt das einmal an der geringen Neigung des Puffergebietes der Überschusskurve und später mit Sicherheit daran, dass einige Glieder des Ausdrucks (3') bei dessen rechnerischer Auswertung sich als null erweisen. Das bedeutet, dass einige Zwischenstufen der Reaktion I ausfallen, indem die betreffenden Teilchen, z. B. die Gruppe mit $MH_3penten$ ¹⁵ oder diejenige mit $MH_2penten$ ¹⁴ in den Gleichgewichtsgemischen nur in einer so kleinen Konzentration auftreten, dass man sie vernachlässigen kann. Bei Mangan reduziert sich (I) sogar auf $H_4penten$ und die letzte Gruppe. Bei Zink kommt zu diesen noch die Gruppe mit $MHpenten$ hinzu. Bei Kobalt und Cadmium fehlt die Gruppe mit $MH_2penten$ und bei Nickel und Quecksilber diejenige mit $MH_3penten$.

Die Überschusskurven von Zn, Ni, Cu und Hg weisen bei $a = 4$ einen pH-Sprung auf. Das bedeutet, dass die Ionisationsstufe mit $MHpenten$ in besonders grosser Konzentration auftritt und bei $a = 4$ praktisch die ganze Menge des anwesenden „penten“ umfasst. Nur die drei ersten Puffergebiete von I überlappen sich also und das vierte liegt separat. Aus diesem erhält man dann $K'_{H_jpenten}$ besonders leicht, weil in (3') nur die beiden ersten Glieder berücksichtigt werden müssen. Das dreiprotonige Puffergebiet von $a = 1$ bis 4 liefert dann die andern drei Konstanten, wobei Gleichung (3') durch Weglassen von g und Division durch $[H] \cdot K_{H_jpenten}^H$ vereinfacht werden darf.

Die Äquivalentkurve dient zur Rechtfertigung der für die Auswertung der Überschusskurve gemachten Annahme der Abwesen-

heit polymetallischer Assoziat, sowie der Bestätigung der aus der Überschusskurve erhaltenen Komplexbildungskonstanten. Weil die Konzentration $[M]$ der freien Metallionen bei deren Aufnahme nicht konstant bleibt, kann man die Äquivalentkurve nicht mit dem Ausdruck (3') darstellen. Sie verläuft etwas höher und etwas steiler als die Überschusskurve. Die Auswertung der Äquivalentkurve gelingt aber mit Hilfe der Gleichungen (6):

$$\left. \begin{aligned} [M]_t &= 10^{-3} = [M] + \gamma \cdot [MH_r \text{ penten}] & (a) \\ [\text{penten}]_t &= 10^{-3} = \alpha \cdot [H_4 \text{ penten}] + \gamma \cdot [MH_r \text{ penten}] & (b) \\ g \cdot 10^{-3} &= \beta \cdot [H_4 \text{ penten}] + \delta \cdot [MH_r \text{ penten}] & (c) \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Gleichung 6a summiert alle Teilchen, die M enthalten, 6b alle Teilchen, die „penten“ enthalten und 6c alle aciden Protonen der Teilchen. Damit wird auch die Bedeutung der in (6) auftretenden Produkte klar:

$$\left. \begin{aligned} \alpha \cdot [H_4 \text{ penten}] &= \sum_{j=0}^4 [H_j \text{ penten}] & (a) \\ \beta \cdot [H_4 \text{ penten}] &= \sum_{j=1}^4 j \cdot [H_j \text{ penten}] & (b) \\ \gamma \cdot [MH_r \text{ penten}] &= \sum_{j=0}^3 [MH_j \text{ penten}] & (c) \\ \delta \cdot [MH_r \text{ penten}] &= \sum_{j=1}^3 j \cdot [MH_j \text{ penten}] & (d) \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Die Verteilungskoeffizienten α und β lassen sich in bekannter Weise aus $[H]$ und den vier Basizitätskonstanten der Tab. 1 berechnen.

Das in (6) auftretende Teilchen $MH_r \text{ penten}^{2+\nu}$ ist eines aus der Gruppe $MH_j \text{ penten}$ ($j = 0, 1, 2, 3$), und zwar dasjenige, welches in grösster Konzentration im auszuwertenden Puffergebiet vorkommt. Die Zahl r ist also im Gegensatz zu j keine Laufzahl. Bei Zn, Ni und Hg wurde $\nu = 1$ und bei Cd, Co und Mn $\nu = 0$ gewählt, weil das Puffergebiet der Überschusskurve bei den ersten drei Metallkationen nur dreiprotonig, bei den letzteren drei Kationen aber vierprotonig ist. Die Koeffizienten γ und δ berechnen sich analog wie α und β . Man benötigt hierfür die Basizitätskonstanten von $M \text{ penten}^{2+}$:

$$K_{MH_j \text{ penten}}^H = \frac{[MH_j \text{ penten}]}{[H] \cdot [MH_{j-1} \text{ penten}]} \quad (8)$$

Um diese zu erhalten, benutzen wir die Resultate der Überschusskurve und die Beziehung:

$$K_{MH_j \text{ penten}}^H = \frac{K_{MH_j \text{ penten}}^M \cdot K_{H_j \text{ penten}}^H}{K_{MH_{j-1} \text{ penten}}^M} \quad (9)$$

Nun gelingt es, auch γ und δ mit $[H]$ zu berechnen und der dazu gehörende Wert g (erhalten mit Gleichung (1)) der Äquivalentkurve erlaubt mit (6) die Berechnung der Konzentrationen $[M]$, $[MH_r \text{ penten}]$

und $[H_4penten]$. Damit ist aber die Gleichgewichtskonstante der folgenden Austauschreaktion gegeben:



Jeder Punkt der Äquivalentkurve liefert einen Wert für K_{II} , der Gleichgewichtskonstanten dieses hauptsächlichsten Vorganges des auszuwertenden Puffergebietes. Sind die mit (9) berechneten Basizitätskonstanten richtig, so müssen alle Punkte der Äquivalentkurve denselben Wert für K_{II} ergeben und zudem muss dieser nach (10) dieselbe Bildungskonstante von $MH_ppenten^{2+v}$ liefern wie die Überschusskurve:

$$K_{II} = \frac{[MH_ppenten] \cdot [H]^{4-v}}{[H_4penten] \cdot [M]} = \frac{K_{MH_ppenten}^M \cdot K_{H_ppenten}^H}{\bar{K}_{H_4penten}^H}. \quad (10)$$

Im Nenner des Ausdruckes rechts von (10) steht das Produkt der vier Basizitätskonstanten von „penten“ und die Grösse $\bar{K}_{H_ppenten}^H$ im Zähler ist 1, wenn $v = 0$, und identisch mit $K_{H_ppenten}^H$ bei $v = 1$.

Diese Nachprüfung des Ergebnisses der Überschusskurve ergab bei allen untersuchten Metallkationen eine gute Konstanz von K_{II} aus den verschiedenen Punkten der Äquivalentkurve. Das beweist die Brauchbarkeit der nach (7) berechneten Basizitätskonstanten der Komplexe. Das Ergebnis ist dabei verhältnismässig wenig empfindlich auf die den Basizitätskonstanten anhaftenden Fehler.

Das zweite Erfordernis, nämlich die Identität des aus der Überschuss- und der Äquivalentkurve erhaltenen Wertes für $K_{MH_ppenten}^M$ fanden wir weniger exakt erfüllt. Völlige Übereinstimmung ergab sich nur beim Mangan. Bei den anderen Metallen, mit Ausnahme von Quecksilber und Nickel, bekamen wir aus der Äquivalentkurve einen etwas kleineren Wert als aus der Überschusskurve. Die grösste Differenz, nämlich 0,22 Einheiten für den Logarithmus der Konstanten, ergab sich beim Kobalt. Die Diskrepanzen sind also nicht sehr gross. Immerhin beweisen sie, dass die für die Auswertung der Überschusskurve gemachten Annahmen nicht genau zutreffen, dass sich also bimetallische Teilchen in kleiner Konzentration bilden. Deren Bildungskonstanten sind von der Grösse zwischen 10 und 100, also so klein, dass es schwierig sein wird, einen genauen Wert dafür zu erhalten. Solche bimetallischen Teilchen werden also sicher bei der Aufnahme der Äquivalentkurve nicht auftreten und sie fälschen auch das aus der Überschusskurve erhaltene Resultat nur wenig. Diese Überlegungen zeigen aber, dass den aus der Äquivalentkurve erhaltenen Bildungskonstanten der Vorzug zu geben ist.

a) Der Mangankomplex. Das Puffergebiet zwischen $a = 1$ und $a = 5$ von $H_5penten^{+5}$ bei Gegenwart von $MnSO_4$ ist ein ideales Beispiel für den Fall von „4 Protonen in einem Schritt“. Die pH-Differenz zwischen den Punkten mit $g = 1,5$ und $g = 2,5$ beträgt

nur 0,12 Einheiten gegenüber dem geforderten Betrag von 0,111. Für die scheinbare Bruttobasizitätskonstante ergab sich:

$$K_{H_4penten}^H = \frac{[H]^1 \cdot ([penten] + [Mpenten])}{[H_4penten]} = 10^{30,52}$$

und damit finden wir nach (4):

$$K_{Mn(penten)}^{Mn} = 10^{9,38}.$$

Da keine Zwischenstufen auftreten, ist die Auswertung der Äquivalentkurve (siehe Fig. 1) nach (5) besonders einfach, weil $\gamma = 1$ und $\delta = 0$, ν ist natürlich ebenfalls 0. Für K_{II} ergaben sich dabei die folgenden Zahlen:

$$-\log K_{II} = 28,24; 28,22; 28,20; 28,23; 28,19; 28,20; 28,26.$$

Die Konstanz ist also ausgezeichnet und der Mittelwert ($= 28,22$) ergibt nach (10):

$$K_{Mn(penten)}^{Mn} = 10^{9,37},$$

also genau dasselbe Ergebnis, welches die Überschusskurve geliefert hat.

b) Die Cadmiumkomplexe. Die Überschusskurve mit $CdSO_4$ ist etwas steiler als mit Mangan. Das Puffergebiet steigt insbesondere nach $a = 4$ stärker an. Dessen Auswertung nach (3') ergab die folgenden scheinbaren Konstanten:

$$K_{Hpenten}^H = 10^{6,4}; \quad K_{H_2penten}^H \cdot K_{H_3penten}^H = 10^{11,1}; \quad K_{H_4penten}^H = 10^{6,0},$$

so dass Reaktion (I) folgendermassen zu formulieren ist:



(Die metallfreien und bimetallischen Teilchen sind dabei weggelassen worden.) Daraus erhält man mit Gleichung (4):

$$K_{Cd(penten)}^{Cd} = 10^{16,35 \pm 0,2}; \quad K_{Cd(Hpenten)}^{Cd} = 10^{12,6 \pm 0,2};$$

$$K_{Cd(H_3penten)}^{Cd} = 10^{4,7 \pm 0,5}.$$

Die letzte dieser Konstanten ist recht unsicher und auf die Existenz des Teilchens $Cd(H_3penten)^{+5}$ ist nicht zu viel Gewicht zu legen.

Die Äquivalentkurve (s. Fig. 1) wurde mit $\nu = 0$ ausgewertet und die Gleichgewichtskonstante von (II) ergab sich zu:

$$-\log K_{II} = 21,56; 21,40; 21,36; 21,57; 21,36; 21,41,$$

und aus dem Mittelwert ($= 21,44$) ergibt sich schliesslich:

$$K_{Cd(penten)}^{Cd} = 10^{16,15 \pm 0,2}.$$

c) Die Zinkkomplexe. Die Überschusskurve mit $ZnCl_2$ weist bei $a = 4$ einen pH-Sprung auf und kurz darauf beginnt Zinkhydroxyd oder ein basisches Salz auszufallen. Auswertbar ist also nur das dreiprotonige Puffergebiet zwischen $a = 1$ bis 4, welches die pH-Gebiete 4,6 bis 5,6 durchläuft. Seine Neigung entspricht sehr genau dem Fall von drei Protonen in einem Schritt, denn zwischen $g = 1,5$ und 2,5 beträgt die pH-Differenz 0,23 Einheiten, während die Theorie 0,233 fordert. Damit können wir für Reaktion I schreiben:



wobei die letzte Stufe aber wegen der Fällungsbildung nicht mehr auswertbar ist. Deshalb liefert die Überschusskurve uns eine einzige scheinbare Bruttobasizitätskonstante:

$$K_{H_4penten}^H \cdot K_{H_3penten}^H \cdot K_{H_2penten}^H = 10^{15,00}$$

und daraus erhalten wir nach (4):

$$K_{Zn(Hpenten)}^{Zn} = 10^{14,40 \pm 0,1}.$$

Die Äquivalentkurve (s. Fig. 1) weist bei $a = 4$ ebenfalls einen pH-Sprung auf. Das dreiprotonige Flachgebiet zwischen $a = 1$ und 3 liegt also separat und wurde mit (6) ausgewertet unter Vernachlässigung von $\text{Zn}(\text{penten})^{+2}$. Der Koeffizient ν ist also 1, ebenso wie γ und δ . Als Einzelwerte für die Gleichgewichtskonstante von II wurden erhalten:

$$\log K_{II} = 13.18; 13.20; 13.18; 13.19; 13.20; 13.19; 13.20.$$

und aus dem Mittelwert findet man nach (10):

$$K_{\text{Zn}(\text{Hpenten})}^{\text{Zn}} = 10^{14.20 \pm 0.05},$$

wiederum eine etwas kleinere Zahl als aus der Überschusskurve.

Natürlich entsteht bei der Aufnahme der Äquivalentkurve kein Niederschlag. Nach $a = 4$ steigt diese in das Puffergebiet der folgenden Reaktion auf; demjenigen einer einfachen einprotonigen Säure:



Für den pK-Wert dieser Säure wurde gefunden:

$$\log K_{\text{Zn}(\text{Hpenten})}^{\text{H}} = 8.16,$$

und aus dieser Zahl liefert Gleichung (9) ($j = 1$):

$$K_{\text{Zn}(\text{penten})}^{\text{Zn}} = 10^{16.21}.$$

d) Die Kobalt(II)-Komplexe. Die Überschusskurve mit CoSO_4 verläuft ähnlich wie beim Zink. Zwischen $a = 1$ bis 3 liegt wieder ein einigermaßen abgetrenntes dreiprotoniges Puffergebiet, das aber etwas steiler ist als dem Fall von „drei Protonen in einem Schritt“ entspricht. Bei $a = 4$ findet sich ein schwach ausgeprägter pH-Sprung, der in das Puffergebiet für das letzte Proton überleitet, und erst bei $a = 5$ beginnt ein Niederschlag auszufallen. Aus dieser Kurve wurde erhalten:

$$'K_{\text{H}_1\text{penten}}^{\text{H}} \cdot 'K_{\text{H}_3\text{penten}}^{\text{H}} \cdot 'K_{\text{H}_2\text{penten}}^{\text{H}} = 10^{16.95} \text{ und } 'K_{\text{Hpenten}}^{\text{H}} = 10^{6.94}.$$

Da das Puffergebiet zwischen $a = 1$ und $a = 4$ etwas mehr geneigt ist als beim Zink, muss noch ein Komplex auftreten, der mehr als ein Proton enthält. Es handelt sich um $\text{Co}(\text{H}_3\text{penten})^{+5}$, so dass die Reaktion (I) lautet:



Die beiden Zwischenprodukte sind aber von verschiedener Wichtigkeit. Der Trihydrogenkomplex $\text{Co}(\text{H}_3\text{penten})^{+5}$ tritt maximal (nämlich bei $a = 2$) mit einer Konzentration 30% der total anwesenden Menge „penten“ auf, während sich bei $a = 4$ etwa 80% des Hexamins in Form von $\text{Co}(\text{Hpenten})^{+3}$ in der Lösung vorfinden. Die einzelnen Glieder des obigen Produktes, der drei scheinbaren Basizitätskonstanten, nämlich:

$$'K_{\text{H}_1\text{penten}}^{\text{H}} = 10^{5.7} \text{ und } 'K_{\text{H}_3\text{penten}}^{\text{H}} \cdot 'K_{\text{H}_2\text{penten}}^{\text{H}} = 10^{11.2},$$

sind deshalb wesentlich weniger genau bekannt als dieses selbst.

Aus diesen Daten liefert (4), wenn die bimetalischen Teilchen vernachlässigt werden:

$$K_{\text{CoH}_3\text{tren}}^{\text{Co}} = 10^{5 \pm 0.3}; K_{\text{CoHpenten}}^{\text{Co}} = 10^{12.71 \pm 0.05}; K_{\text{Copenen}}^{\text{Co}} = 10^{15.97}.$$

Bei der Äquivalentkurve überlappen sich das dreiprotonige Puffergebiet ($a = 1$ bis 4) und das einprotonige ($a = 4$ bis 5) stärker als bei der Überschusskurve (s. Fig. 1). Die Auswertung erfolgte mit $\nu = 0$ mit Hilfe von (6) unter Zuhilfenahme von (9) für die Koeffizienten γ und δ . Dabei wurde für die Reaktion II folgende Konstante erhalten:

$$-\log K_{II} = 21.86; 21.85; 21.84; 21.82; 21.83; 21.87,$$

und aus dem Mittelwert ($= 21.84$):

$$K_{\text{Copenen}}^{\text{Co}} = 10^{15.75}.$$

e) Die Nickelkomplexe. Bei der Aufnahme der Neutralisationskurven bei Gegenwart von Nickel stellten sich die Gleichgewichts-pH-Werte sehr langsam ein, eine Erscheinung, die bei Nickel (auch bei anderen Aminen) beobachtet wurde und auf die

Langsamkeit der Komplexbildung zurückzuführen ist. Die Resultate sind deshalb bei diesem Metall mit einem grösseren Fehler behaftet, obschon jedem Punkt 20 bis 60 Min. Zeit für die Einstellung gegeben wurde.

Die Überschusskurve ist zwischen $a = 1$ und 4 etwas stabiler als entsprechend „drei Protonen in einem Schritt“ und ihre Neigung nimmt bei $a = 4$ besonders stark zu. Man benötigt drei Konstanten, um diese Kurve darzustellen, nämlich:

$$'K_{H_3penten}^H \cdot 'K_{H_3penten}^H = 10^{9,4}; \quad 'K_{H_2penten}^H = 10^{4,5}; \quad 'K_{Hpenten}^H = 10^{6,75}.$$

Reaktion (I) lautet hier deshalb folgendermassen:



Damit findet man:

$$K_{NiH_2penten}^{Ni} = 10^{10,6 \pm 0,5}; \quad K_{NiHpenten}^{Ni} = 10^{15,75 \pm 0,3}; \\ K_{Nipenten}^{Ni} = 10^{19,2 \pm 0,2}.$$

Die Äquivalentkurve ist wieder in Fig. 1 dargestellt. Die Auswertung geschah durch Verwenden von $\nu = 1$ in Gleichung (6) für das Gebiet zwischen $a = 1$ und 4 und lieferte:

$$-\log K_{II} = 11,66; 11,62; 11,54; 11,56; 11,40; 11,46, \\ \text{und aus dem Mittelwert } (= 11,54):$$

$$K_{NiHpenten}^{Ni} = 10^{15,85 \pm 0,2}.$$

also innerhalb der hier besonders grossen Fehlerbreite, einen mit dem Resultat aus der Überschusskurve gut übereinstimmenden Wert.

Das Gebiet zwischen $a = 4$ und 5 lieferte:

$$K_{NiHpenten}^H = 10^{6,85},$$

eine Zahl, die etwas grösser ist als $'K_{Hpenten}^H$ der Überschusskurve. Daraus berechnet sich:

$$K_{Nipenten}^{Ni} = 10^{19,30 \pm 0,2}.$$

f) Die Quecksilberkomplexe. Mit dem zweiwertigen Quecksilber wurde bei der ionalen Stärke $\mu = 0,5$ gearbeitet.

Zunächst wurde wieder KCl als Neutralsalz verwendet. In solchen Lösungen liegt das nicht an das Hexamin gebundene Metall vorwiegend als Tetrachlorokomplex $HgCl_4^{-2}$ vor, und nur der $9,15 \cdot 10^{13}$ te Bruchteil davon ist als gewöhnliches Hg^{+2} vorhanden.

1. Die Überschusskurve in 0,5-n. KCl kann nur bis $a = 4$ verfolgt werden. Hier mündet sie in einen Sprung ein und bei weiterer Zugabe von NaOH entsteht ein weisser Niederschlag. Das zwischen $a = 1$ und $a = 4$ liegende Puffergebiet ist steiler als dem Fall von „drei Protonen in einem Schritt“ entspricht. Die Auswertung nach (3') ergab:

$$'K_{H_3penten}^{II} = 10^{5,6}; \quad 'K_{H_3penten}^H \cdot 'K_{H_3penten}^{II} = 10^{10,85},$$

so dass also die Ionisationsstufe $H_3penten$ im Gleichgewicht nicht auftritt. Für die Reaktion (I) können wir also schreiben:



Der letzte Schritt ist durch die Niederschlagsbildung gestört. Diese komplexen Teilchen enthalten möglicherweise noch Cl^- an das Quecksilberatom gebunden.

Aus den scheinbaren Basizitätskonstanten finden wir nach (4):

$$*K_{HgH_2penten}^{Hg} = 10^{9,6 \pm 0,3}; \quad *K_{HgHpenten}^{Hg} = 10^{13,77 \pm 0,15}.$$

Weil diese Konstanten für die Bildung der Komplexe, ausgehend von den Chlorokomplexen des Quecksilbers gelten, sind sie mit einem Stern bezeichnet worden.

2. Die Äquivalentkurve in 0,5-n. KCl liefert mit Hilfe ihres zwischen $a = 1$ und $a = 4$ liegenden Puffergebietes zunächst wieder die Gleichgewichtskonstante der Austauschreaktion II mit $\nu = 1$. Folgende Einzelwerte wurden erhalten:

$$-\log K_{II} = 14,28; 14,32; 14,24; 14,23; 14,14; 14,19.$$

Der Mittelwert ($= 14,23$) ergibt schliesslich nach (10):

$$*K_{\text{HgHpenten}}^{\text{Hg}} = 10^{13,99 \pm 0,1},$$

also diesmal einen etwas grösseren Wert als aus der Überschusskurve.

Während der Aufnahme der Äquivalentkurve entsteht kein Niederschlag. Nach $a = 4$ steigt sie in das separat liegende Puffergebiet: $\text{HgHpenten} \rightleftharpoons \text{Hgpenten}$ auf, aus welchem sich der folgende pK-Wert berechnen liess:

$$\log K_{\text{HgHpenten}}^{\text{H}} = 8,59 \pm 0,05,$$

und damit erhalten wir die scheinbare Bildungskonstante von Hgpenten in 0,5-n. KCl:

$$*K_{\text{Hgpenten}}^{\text{Hlg}} = 10^{15,63 \pm 0,1}.$$

3. Schliesslich wurde noch eine Äquivalentkurve des Nitrates $\text{H}_5\text{penten}(\text{NO}_3)_5$, hergestellt aus dem Pentahydrochlorid mit Silbernitrat, in 0,5-n. NaClO_4 statt KCl aufgenommen. Diese Kurve (sie ist in Fig. 1 eingetragen) verläuft bis $a = 2$ unterhalb $\text{pH} = 3$, dann folgt ein ziemlich steiles Puffergebiet bis $\text{pH} = 6$ und $a = 4$. Nach einem guten pH-Sprung erhalten wir das letzte Puffergebiet zwischen $a = 4$ und 5. Quecksilber reagiert also mit dem Hexamin bei Abwesenheit von Chlorionen schon unterhalb $\text{pH} = 3$ und führt zunächst zum Teilchen $\text{HgH}_3\text{penten}^{+3}$. Dieses ist eine dreiprotonige Säure, für welche wir die folgenden pK-Werte fanden:

$$\log K_{\text{HgH}_3\text{penten}}^{\text{H}} = 2,6 \pm 0,4; \quad \log K_{\text{HgH}_2\text{penten}}^{\text{H}} = 4,70 \pm 0,5;$$

$$\log K_{\text{HgHpenten}}^{\text{H}} = 8,62 \pm 0,05.$$

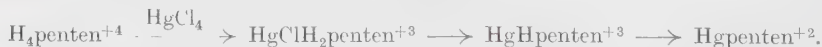
Den zweiten dieser drei Werte kann man mit dem entsprechenden aus der Überschusskurve in 0,5-n. KCl vergleichen:

$$\text{in 0,5-n. KCl: } \log K_{\text{HgH}_2\text{penten}}^{\text{H}} = 5,6.$$

Dieser Vergleich ergibt, dass das Teilchen $\text{HgH}_2\text{penten}$ in der KCl-Lösung wesentlich weniger acid ist als in der NaClO_4 -Lösung. Es kann sich also nicht um dasselbe Teilchen handeln. Offenbar enthält dasjenige in der KCl-Lösung noch Chlor an das Quecksilber gebunden, entsprechend der Zusammensetzung $\text{HgCl}(\text{H}_2\text{penten}^{+3})$.

Anders steht es mit dem dritten in NaClO_4 gefundenen pK-Wert, demjenigen von HgHpenten , welcher innerhalb der Fehlergrenzen mit dem entsprechenden in KCl übereinstimmt. In beiden Lösungen muss es sich demnach um denselben Vorgang handeln, d. h. dass die in KCl und NaClO_4 sich bildenden Komplexe HgHpenten^{+3} und Hgpenten^{+2} miteinander identisch sind. Selbst in 0,5-n. KCl haben also diese beiden Teilchen die angegebene Zusammensetzung, d. h. sie enthalten kein an das Metall gebundenes Chlor.

Die sich bei der Aufnahme der Neutralisationskurven in 0,5-n. KCl abspielenden Vorgänge sind also folgendermassen zu formulieren:



Die mit $10^{13,99}$ und $10^{15,63}$ angegebenen Bildungskonstanten messen also wirklich die freie Energie der chlorfreien Komplexe HgHpenten^{+3} und Hgpenten^{+2} , ausgehend von HgCl_4^{-2} und Hpenten^+ bzw. penten. Sie haben also die folgende Bedeutung:

$$*K_{\text{HgHpenten}}^{\text{Hg}} = \frac{[\text{HgHpenten}]}{[\text{Hpenten}] \cdot \sum_{x=0}^{x=4} [\text{HgCl}_x]} \quad ; \quad *K_{\text{Hgpenten}}^{\text{Hg}} = \frac{[\text{Hgpenten}]}{[\text{penten}] \cdot \sum_{x=0}^{x=4} [\text{HgCl}_x]}.$$

Aus den Bildungskonstanten der Chlorokomplexe¹⁾ findet man nun aber:

$$\sum_{x=0}^{x=4} [\text{HgCl}_x] = 9,15 \cdot 10^{13} \cdot [\text{Hg}],$$

¹⁾ L. G. Sillén, Acta chem. Scand. **3**, 539 (1949).

und mit Hilfe dieser Angabe bekommen wir:

$$K_{\text{HgHpenten}}^{\text{Hg}} = 10^{27,93 \pm 0,1}; \quad K_{\text{HgHpenten}}^{\text{Hg}} = 10^{29,59 \pm 0,1}.$$

g) Die Eisen(II)-Komplexe. Bei Gegenwart eines Überschusses an Ferrocisen entsteht nach Zugabe von etwas mehr als einem Mol NaOH pro $\text{H}_5\text{penten}^{+5}$ ein Niederschlag, so dass die Überschusskurve diesmal nicht zugänglich ist.

Bei der Äquivalentkurve gibt es keine derartigen Schwierigkeiten. Um jede Oxydation zu Ferrieisen zu vermeiden, wurde das Gemisch von $\text{FeSO}_4 \cdot [\text{H}_3\text{penten}] \text{Cl}_3$ und KCl in einer Hydrierbirne zubereitet, nach Zugabe von Palladiumkohle mit Wasserstoffgas gesättigt und die Lösung dann durch eine Glasfilterplatte direkt in das mit einer Wasserstoffelektrode ausgerüstete und mit H_2 ausgespülte Titriergefäß gedrückt.

Wie die Fig. 1 zeigt, verläuft die Äquivalentkurve mit Fe^{+2} sehr ähnlich wie diejenige mit Mangan. Nur ab $a = 4$ ist der Verlauf etwas steiler, was anzeigt, dass diesmal der Monohydrogenkomplex FeHpenten^{+3} nicht vernachlässigt werden darf. Hingegen ist es sehr wahrscheinlich, dass Di- und Trihydrogenkomplexe nicht auftreten, so dass die Reaktion I lautet:



Auch diesmal gelten natürlich die Gleichungen (6), die wir mit $\nu = 1$ aufsetzten. Weil keine Überschusskurve zur Verfügung steht, ist diesmal aber γ nicht bekannt, während $\delta = 1$ beträgt. Für den unbekannten Koeffizienten schreiben wir nach 7c:

$$\gamma = 1 + \frac{1}{[\text{H}] \cdot K_{\text{FeHpenten}}^{\text{H}}}, \quad \text{---},$$

und nun können wir mit Hilfe von (6) die Konzentrationen $[\text{FeHpenten}]$, $[\text{Fe}]$ und $[\text{H}_4\text{penten}]$ durch α , β , H und $K_{\text{FeHpenten}}^{\text{H}}$ ausdrücken. Setzt man diese Ausdrücke weiter in die Massenwirkungsgleichung für die Reaktion (II) ein:



so erhalten wir eine Gleichung mit den beiden Unbekannten K_{II} und $K_{\text{FeHpenten}}^{\text{H}}$. Diese Gleichung kann für jeden Punkt der Äquivalentkurve hingeschrieben werden, wobei die durch α , β , H und g bedingten numerischen Koeffizienten jedesmal anders sind, und es ist klar, dass man aus je zwei solchen Gleichungen die beiden Unbekannten K_{II} und $K_{\text{FeHpenten}}^{\text{H}}$ berechnen kann. Als beste Mittelwerte ergaben sich dabei:

$$-\log K_{\text{II}} = 18,69 \pm 0,2 \quad \text{und} \quad \log K_{\text{FeHpenten}}^{\text{H}} = 7,70 \pm 0,25.$$

Damit erhalten wir für die Komplexbildungskonstanten:

$$K_{\text{FeHpenten}}^{\text{Fe}} = 10^{8,70 \pm 2}; \quad K_{\text{FeHpenten}}^{\text{Fe}} = 10^{11,20 \pm 0,25}.$$

h) Die Kupferkomplexe. Beim Kupfer(II)-Ion liegt die Schwierigkeit darin, dass beide Neutralisationskurven sehr niedrige pH-Werte durchlaufen, so dass nur ihre oberen Teilstücke auswertbar sind.

Die Überschusskurve kann nur bis $a = 4$ verfolgt werden. Hier liegt ein pH-Sprung, bei welchem basische Kupfersalze auszufallen beginnen. Das Stück zwischen $a = 3$ und 4 liegt zwischen $\text{pH} = 3$ und 4 und daraus konnte ein roher Wert für den scheinbaren pK -Wert von H_2penten berechnet werden, nämlich:

$$\log K_{\text{H}_2\text{penten}}^{\text{H}} = 3,14 \pm 0,06.$$

Die Äquivalentkurve verläuft bereits zwischen $a = 2$ und 3, etwas höher als die Neutralisationskurve einer starken Säure. Offenbar bildet sich vorerst das Teilchen $\text{CuH}_3\text{penten}^{+5}$, welches dann rasch hintereinander zwei Protonen verliert:



Aus dem zwischen $a = 2$ und 4 liegenden Stück der Äquivalentkurve wurden folgende Gleichgewichtskonstanten für diese Reaktionen gefunden:

$$\log K_{\text{CuH}_3\text{penten}}^{\text{H}} = 3,24 \pm 0,1; \quad \log K_{\text{CuH}_2\text{penten}}^{\text{H}} = 3,62 \pm 0,06.$$

Das Teilchen $\text{CuH}_3\text{penten}^{+5}$ entspricht dem Komplex CuHtrien^{+3} , welcher beim linear gebauten Triäthylentetramin aufgefunden worden ist¹⁾.

Man beachte, dass der pK-Wert von $\text{CuH}_2\text{penten}^{+3}$ aus der Äquivalentkurve ($= 3,62$) grösser ist als $\log K_{\text{H}_2\text{penten}}^{\text{H}}$ der Überschusskurve. Das beweist, dass sich bei Anwesenheit von überschüssigem Cu^{+2} bimetallische Teilchen bilden.

Bei $a = 4$ hat die Äquivalentkurve einen gut ausgebildeten pH-Sprung (s. Fig. 1), welcher in das separat liegende Puffergebiet $\text{CuHpenten}^{+3} \rightarrow \text{Cuipenten}^{+2}$ überleitet. Aus diesem Puffergebiet wurde gefunden:

$$\log K_{\text{CuHpenten}}^{\text{H}} = 8,16 \pm 0,02.$$

Die Überschuss- und Äquivalentkurve liefern also lediglich die Aciditätskonstanten der Hydrogenkomplexe. Ihre Bildungskonstanten gewannen wir aus einer Austauschkurve. Dabei wurde vom Komplex CuY^{-2} der Äthylendiamin-tetraessigsäure ausgegangen, der in saurer Lösung stabiler ist als der Hexaminkomplex. Folgendes Gemisch wurde zubereitet:

$$\left. \begin{array}{l} \{\text{Na}_2\text{CuY}\}: 10^{-3} \text{ Mole/Liter} \\ \{\text{penten}, 5 \text{ HCl}\}: 10^{-3} \text{ Mole/Liter} \\ \{\text{CaCl}_2\}: 10^{-2} \text{ Mole/Liter} \\ \{\text{KCl}\}: 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ Mole/Liter} \end{array} \right\} \mu \sim 0,1$$

Fügt man zu diesem Gemisch NaOH, so geht vorerst einmal $\text{H}_5\text{penten}^{+5}$ in $\text{H}_4\text{penten}^{+4}$ über und dann steigt die Neutralisationskurve (bei $a = 1$) in ein zwischen $a = 1$ und 4 liegendes Puffergebiet auf, wo sich folgender Vorgang abspielt:



Das Äthylendiamin-tetraacetat tritt also vom Kupfer an das Calcium über, während sich das Hexamin unter Bildung des Hydrogenkomplexes CuHpenten^{+3} an das Schwermetall anlagert. Dieser Austausch puffert bei den pH-Werten 5 bis 6, während das gebildete CuHpenten^{+3} erst bei $\text{pH} = 8$ in Cuipenten^{+2} übergeht. Folgende Gleichungen können zur Auswertung dieses Puffergebietes benutzt werden:

$$\left. \begin{array}{l} [\text{Cu}]_{\text{t}} = 10^{-3} = [\text{CuY}] + \gamma \cdot [\text{CuHpenten}] \\ [\text{penten}]_{\text{t}} = 10^{-3} = \alpha \cdot [\text{H}_4\text{penten}] + \gamma \cdot [\text{CuHpenten}] \\ [\text{H}]_{\text{t}} = g \cdot 10^{-3} = \beta \cdot [\text{H}_4\text{penten}] + \delta \cdot [\text{CuHpenten}] \\ [\text{Y}]_{\text{t}} = 10^{-3} = [\text{CuY}] + [\text{CaY}] \\ [\text{Ca}]_{\text{t}} = 10^{-3} = [\text{Ca}] + [\text{CaY}] \end{array} \right\} \quad (11)$$

Die Koeffizienten α , β , γ und δ haben wieder die mit (7) angegebene Bedeutung und sind für jeden pH-Wert aus den Basizitätskonstanten der Tab. 1 und den oben angegebenen Werten von $K_{\text{CuHpenten}}^{\text{H}}$ und $K_{\text{CuH}_2\text{penten}}^{\text{H}}$ berechenbar. Mit (11) kann man also die 5 unbekannten Konzentrationen: $[\text{CuY}]$, $[\text{CuHpenten}]$, $[\text{H}_4\text{penten}]$, $[\text{Ca}]$ und $[\text{CaY}]$ aus jedem Punkt des Austauschpuffergebietes ausrechnen. Damit erhält man dann weiter die Gleichgewichtskonstante K_{III} der Reaktion III. Folgende Einzelwerte wurden hierfür gefunden:

$$-\log K_{\text{III}} = 14,78; 14,77; 14,78; 14,79; 14,78; 14,78,$$

und aus dem Mittelwert:

$$K_{\text{III}} = 10^{-14,78} = \frac{K_{\text{CuHpenten}}^{\text{Cu}} \cdot K_{\text{CaY}}^{\text{Ca}}}{K_{\text{CuY}}^{\text{Cu}} \cdot K_{\text{H}_2\text{penten}}^{\text{H}} \cdot K_{\text{H}_3\text{penten}}^{\text{H}} \cdot K_{\text{H}_4\text{penten}}^{\text{H}}}$$

finden wir die gesuchte Bildungskonstante von CuHpenten^{+3} :

$$K_{\text{CuHpenten}}^{\text{Cu}} = 10^{20,40 \pm 0,2}.$$

¹⁾ G. Schwarzenbach, Artikel III dieser Serie, Helv. **33**, 982 (1950).

Für $K_{\text{CuY}}^{\text{Cu}}$ wurde dabei $10^{18,38}$ und für $K_{\text{CaY}}^{\text{Ca}} = 10^{10,59}$ verwendet. In Kombination mit den pK-Werten von $\text{CuH}_3\text{penten}$, $\text{CuH}_2\text{penten}$ und CuHpenten findet man schliesslich

$$K_{\text{Cupenten}}^{\text{Cu}} = 10^{22,44 \pm 0,2}; \quad K_{\text{CuH}_2\text{penten}}^{\text{Cu}} = 10^{13,84};$$

$$K_{\text{CuH}_3\text{penten}}^{\text{Cu}} = 10^{8,42}.$$

C. Diskussion der Messwerte.

Die Metallkomplexe des Hexamins „penten“ sind alle im Vergleich zu andern Amminkomplexen von einer ungewöhnlich hohen Stabilität. Selbst das Mangan(II)-Ion, welches mit Ammoniak nur ganz lose Assoziante bildet, wird vom „penten“ etwa so stark gebunden wie das Proton vom Ammoniak. Die Bildungskonstanten vom Nickel-Kupfer- und Quecksilberkomplex erreichen ausserordentlich hohe Beträge.

Tabelle 2.

Zusammenstellung der Komplexbildungskonstanten
(aus Äquivalentkurven berechnete Werte)

	Mn ⁺²	Fe ⁺²	Co ⁺²	Ni ⁺²	Cu ⁺²	Zn ⁺²	Cd ⁺²	Hg ⁺²
$\log K_{\text{MHpenten}}^{\text{M}}$. .	—	8,70	12,50	15,85	20,40	14,20	12,44	27,95
$\log K_{\text{Mpenten}}^{\text{M}}$. . .	9,37	11,20	15,75	19,30	22,44	16,24	16,15	29,59

Trotz dieser grossen Stabilitätskonstanten müssen aber in diesen Assoziaten, welche bis zu 5 kondensierte Chelatringe aufweisen, Spannungen vorhanden sein. Man erkennt dieses einmal daran, dass der „Chelateffekt“, d. h. die Stabilisierung gegenüber den entsprechenden Komplexen mit Ammoniak, Äthylendiamin und Diäthylentriamin, doch nicht ganz die Ausmasse erreicht, die auf Grund einer spannungsfreien Koordination der 6 Aminogruppen der „penten“-Molekel zu erwarten war¹⁾.

Andererseits erkennt man das Vorhandensein von Spannungen am Auftreten der Hydrogenkomplexe. Wir wollen uns einmal ein Teilchen vorstellen, bei welchem das Metallkation nur 5 der 6 vorhandenen Aminogruppen von „penten“ angelagert hat. Ein solches Teilchen muss natürlich noch verhältnismässig starke basische Eigenschaften besitzen, d. h. es wird ein Proton an seine abstehende, nicht benutzte Aminogruppe anzulagern vermögen und dabei in MHpenten^{+3} übergehen können. Allerdings wird die Basizität von Mpenten^{+2} schwächer sein als diejenige von „penten“, weil ja nur eine einzige unbesetzte Aminogruppe vorhanden ist und vor allem weil die positive Ladung des Metallkations einen abstossenden elektrostatischen Einfluss auf das Proton ausübt. Es ist leider schwer, die Grösse dieses Einflusses vorherzusagen. Da das Metallkation nicht so nah an den zu koordinierenden Stickstoff herantritt wie das Proton bei der Bildung eines

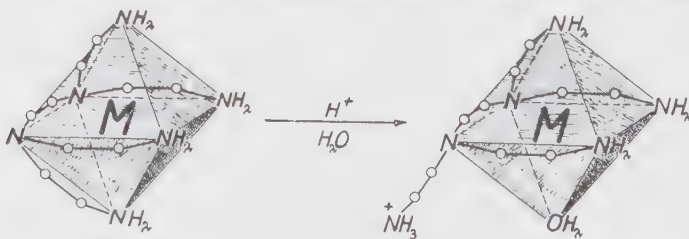
¹⁾ G. Schwarzenbach, *Helv.* **35**, 2356 (1952).

Ammoniumions, ist sein acidifizierender Einfluss auf die abstehende Aminogruppe, trotz der doppelten positiven Ladung, wahrscheinlich eher kleiner als derjenige des Protons. Die bisherige Erfahrung lehrt¹⁾, dass ein Mpenten⁺² mit abstehender Aminogruppe einen um etwa 2 Einheiten niedrigeren pK-Wert haben sollte als die Base „penten“ selbst. Nach dieser Überlegung betrachten wir die experimentell ermittelten Basizitätskonstanten der „penten“-Komplexe:

M	= Fe ⁺²	Co ⁺²	Ni ⁺²	Cu ⁺²	Zn ⁺²	Cd ⁺²	Hg ⁺²
log K _{MHpenten} ^H	= 7,70	6,95	6,75	8,16	8,16	6,49	8,59

Wenn wir diese Zahlen mit der Basizität von „penten“ selbst vergleichen (log K_{Hpen}^H = 10,20), so kommen wir zum Schluss, dass die Komplexe Cupenten⁺², Znpenten⁺² und Hgpenten⁺² eine völlig freie, unkoordinierte Aminogruppe besitzen müssen. Die pK-Werte der ersten beiden dieser Komplexe liegen ziemlich genau zwei Einheiten unter demjenigen von „penten“ und beim Quecksilber ist die Differenz noch kleiner, offenbar wegen des grösseren Durchmessers dieses Kations, entsprechend einer etwas grösseren Entfernung seiner Ladung vom Protonenacceptor. Den Schluss, dass die Komplexe Hgpenten⁺², Cupenten⁺² und Znpenten⁺² nicht koordinierte, abstehende Aminogruppen enthalten, können wir auch aus dem Verhalten dieser Metalle gegenüber Ammoniak und „en“ ziehen: Das höchste Ammoniakat des Quecksilbers ist der Tetraminkomplex. Vom Kupfer(II)-ion weiss man, dass sich in sehr stark ammoniakalischen Lösungen höchstens 5 Ammoniakmolekeln koordinieren, und dass eine der drei Äthylendiaminmolekeln in Cu(en)₃⁺² nur mit einer einzigen Aminogruppe am Kupfer haftet²⁾. Vom Zink kennt man allerdings ein Hexammoniakat und einen Triäthylendiaminkomplex Zn(en)₃⁺²; jedoch werden zwei der 6 Ammoniakmolekeln und die dritte der drei „en“-Molekeln sehr leicht wieder abgegeben.

In den „penten“-Komplexen von Fe⁺², Co⁺², Ni⁺² und Cd⁺² wirkt das Hexamin hingegen hexafunktionell. Die Basizität ihrer Komplexe ist geringer, weil bei der Anlagerung des Protons zuerst eine der koordinierten Aminogruppen vom Metall gelöst werden muss:



¹⁾ Als Beispiel ist vor allem an die Kupferkomplexe Cuptn⁺² und Cu(ptn)⁺² mit Triaminopropan („ptn“) zu denken, in welchen offensichtlich das Metall von den drei Aminogruppen des Komplexpartners nur deren zwei als Liganden benutzt (s. *Helv.* **33**, 1001—1004 (1950)). ²⁾ J. Bjerrum & E. J. Nielsen, *Acta chem. scand.* **2**, 299 (1948).

Diese Ablösung findet aber erstaunlich leicht statt. Das Kation Nipenten⁺² ist z. B. eine nur um 1,4 pK-Einheiten schwächere Base als Cupenten⁺². Am besten scheint das Hexamin als hexafunktioneller Komplexpartner für das Cd⁺² zu passen, denn hier benötigt man die grösste Energie, um eine der 6 koordinierten Aminogruppen abzulösen, obschon die Haftfestigkeit von Ammoniak am Cadmium wesentlich geringer ist als am Nickel.

SUMMARY.

N, N, N', N'-Tetrakis-(β -aminoethyl)-ethylen-diamine, abbreviated with „penten“, which contains 6 basic nitrogen atoms, forms metal complexes of a very high stability. The stability constants of Mn(penten)⁺², Fe(penten)⁺², Co(penten)⁺², Ni(penten)⁺², Cu(penten)⁺², Zn(penten)⁺², Cd(penten)⁺² and Hg(penten)⁺² have been determined. In the complexes of Mn, Fe, Co, Ni and Cd „penten“ functions doubtless as a hexadentate group. In spite of this fact, the complexes of these metals add protons rather easily, forming hydrogen complexes MHpenten⁺³. This is probably due to some strain within the 5 condensed chelate rings. Protons are still more easily added by the complexes of Cu, Zn and Hg, where the hexamine „penten“ functions probably as a tetradentate or a pentadentate group only. Cu(penten)⁺² and Hg(penten)⁺² can even add two protons each, forming CuH₂penten⁺⁴ and HgH₂penten⁺⁴. Some evidence is given for the existence of CuH₃penten⁺⁵, CoH₃penten⁺⁵, NiH₂penten⁺⁴, CdH₃penten⁺⁵ and HgH₃penten⁺⁵.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Struktur und Komplexbildung analog gebauter Polyamine.

Im vorhergehenden Abschnitt wurde das Komplexbildungsvermögen des Hexamins „penten“, das einem Metallkation sechs basische Stickstoffatome zur Verfügung stellen kann, beschrieben. Die bei diesem Amin beobachtete hohe Stabilität der Metallkomplexe beruht nicht nur auf der grossen Zahl der Ligandatome, sondern vor allem auf ihrer Anordnung im Molekülverband. Im „penten“-Molekül sind die basischen Aminogruppen untereinander durch Äthylenbrücken verbunden, so dass sich bei Bindung benachbarter Stickstoffatome durch das Metallkation die von Chelatkomplexen im allgemeinen bevorzugten Fünferinge ausbilden können. Dieselbe Struktureigenschaft besitzen auch die von *Schwarzenbach* und *Prue*¹⁾ untersuchten Tetramine „tren“, „trien“ und das Triamin „den“²⁾. Das Triamin „ptn“ besitzt hingegen einen etwas anderen Bau, indem es verzweigte Äthylenbrücken aufweist. Es werden deshalb, wie dies in nachfolgendem gezeigt werden wird, bei diesem Polyamin starke Abweichungen vom Verhalten der Amine mit unverzweigten Äthylenbrücken beobachtet. Als Anfangsglied der Reihe analog gebauter Polyamine ist das Äthylen-diamin („en“) aufzufassen, dessen Komplexbildungsvermögen von *Bjerrum* und *Nielsen*³⁾ untersucht wurde.

Dank der Struktur analogie kann man das Komplexbildungsvermögen dieser Amine mit der Möglichkeit der Bildung von zwei, drei und fünf gleichgebauten Chelatringen vergleichen. Für eine solche vergleichende Stabilitätsbetrachtung liegen Gleichgewichtsmessungen an den Komplexen der zweiwertigen Kationen Mn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} vor. In periodischen System bilden diese Metalle die erste Übergangsreihe, in deren Verlaufe die 3d-Schale aufgefüllt wird. Diese Ionen besitzen deshalb die Tendenz, besonders stabile Bindungen covalenten Charakters mit dem Komplexpartner auszubilden. Ferner können die Stabilitätskonstanten einer Vertikalgruppe, also von Ionen gleichgebauter Aussenschale, aber verschiedenen Durchmessers, mit-

¹⁾ *G. Schwarzenbach, J. E. Prue*, „Metallkomplexe mit Polyaminen I—V“, *Helv.* **33**, 947—1005 (1950). — Dort wo in folgendem bei experimentell gefundenen Werten kein weiterer Hinweis vorhanden ist, handelt es sich um Resultate dieser Mitteilungsreihe oder um die in Abschnitt II beschriebenen Messungen. Siehe auch die Messungen von *Jonassen, Le Blanc, Meibohm & Hurst* an den Aminen „den“ und „trien“, mitgeteilt am „Symposium on Complex Ions and Polyelectrolytes“, American Chemical Society, Ithaca, New York 1951.

²⁾ Vgl. die in der Einleitung angeführten Strukturformeln.

³⁾ *J. Bjerrum & E. J. Nielsen*, *Acta chem. scand.* **2**, 297 (1948); *Dansk Videnskab. Selskab* **22**, 1 (1945).

einander verglichen werden. Es handelt sich um die Ionen der zweiten Nebengruppe Zn^{+2} , Cd^{+2} , Hg^{+2} .

Es sei hier noch eine Bemerkung zur Bedeutung der Komplexbildungskonstanten eingefügt. Bei den in den vorliegenden Arbeiten berechneten Werten handelt es sich nicht um thermodynamische Gleichgewichtskonstanten. Da nur die Konzentrationen der in Lösung befindlichen Partikel bestimmt werden konnten und es zudem nicht möglich ist, die Aktivitätskoeffizienten der kompliziert gebauten Komplexionen zu berechnen, konnten nur „scheinbare“ Gleichgewichtskonstanten angegeben werden; d. h. nur die Werte, die bei Einsetzen von Konzentrationen an Stelle der Aktivitäten in den Massenwirkungsausdruck erhalten werden. Um dennoch vergleichbare Werte zu erhalten, wurde in allen Lösungen, die zur Bestimmung dieser Konstanten dienten, mittels Neutralsalzzusatz eine bestimmte ionale Stärke ($\mu = 0,1$, bzw. $\mu = 0,5$) hergestellt. Die in folgendem als Stabilitätskonstanten bezeichneten Werte gelten also nicht für unendlich verdünnte wässrige Lösungen, sondern z. B. für eine 0,1-n. KCl-Lösung. Die durch Multiplikation der dekadischen Logarithmen der Konstanten mit $1,34 (= R \cdot T / \log e)$ erhaltenen Zahlen bedeuten die freie Enthalpie (in kcal) der Reaktion, während welcher der Komplex im erwähnten Lösungsmittel (bei 20°C) gebildet wird.

A) Die Stabilitätskonstanten der Polyaminkomplexe.

Trägt man die Stabilitätskonstanten der Komplexe zweiwertiger Ionen der Übergangsmetalle als Funktion der Ordnungszahl auf, erhält man eine Kurve, deren allgemeiner Verlauf in auffallender Weise bei allen Polyaminen übereinstimmt (siehe Figur 2). Sie steigt von Mn^{+2} bis Cu^{+2} ständig an, erreicht hier, am Ende der Übergangsreihe, ein Maximum, um dann steil zu Zn^{+2} abzufallen (s. Fig. 2).

Dieser charakteristische Kurvenverlauf wurde auch bei ganz anders zusammengesetzten Komplexpartnern festgestellt, wie bei Nitrilotriessigsäure¹⁾, Äthylendiamintetraessigsäure²⁾, Salicylaldehyd, Dithizon, Chinaldinsäure³⁾, 8-Hydroxychinolin⁴⁾. Wegen dieser Unspezifität gegenüber dem Komplexpartner ist anzunehmen, dass der Kurvenverlauf im wesentlichen auf das unterschiedliche koordinative Verhalten der Metallionen zurückzuführen ist.

Zur Erklärung des ansteigenden Koordinationsbestrebens der Übergangsmetalle wurde darauf hingewiesen^{5) 6)}, dass zwischen $\log K$

¹⁾ G. Schwarzenbach & E. Freitag, *Helv.* **34**, 1502 (1951).

²⁾ G. Schwarzenbach & E. Freitag, *Helv.* **34**, 1508 (1951).

³⁾ Irving & Williams, *Nature*, **162**, 746 (1948).

⁴⁾ Merritt, *Record Chem. Progress (Kresge-Hooker Sci. Lib.)*, **10**, 59 (1949).

⁵⁾ Calvin, Melchior, *Am. Soc.* **70**, 3270 (1948).

⁶⁾ Ackermann, Pruz, Schwarzenbach, *Nature*, **163**, 723 (1949).

und der Summe der primären und sekundären Ionisierungsspannung eine enge Beziehung herrschen muss¹⁾, da beide Grössen eine ähnliche Abhängigkeit von der Ordnungszahl zeigen (s. Fig. 2). Trägt man ausserdem $\log K$ als Funktion der Summe der Ionisierungsspannungen auf, so liegen die Punkte mit guter Übereinstimmung auf einer Geraden²⁾, deren Neigungswinkel bei allen Polyaminen ungefähr gleich gross ist, sich aber ändert, wenn der Komplexpartner andere Ligand-atome, wie z. B. Sauerstoff (Salicylaldehyd), enthält³⁾.

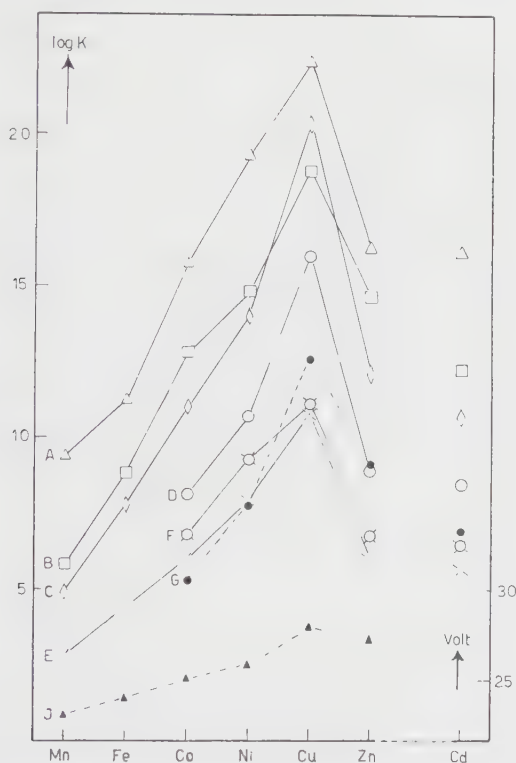


Fig. 2.

Stabilitätskonstanten der Polyaminkomplexe der ersten Übergangsreihe (sowie von Zn^{+2} und Cd^{+2}) und ihre Beziehung zur Summe der primären und sekundären Ionisierungsspannung J. Auftragen ist $\log K$ von A: „penten“; B: „tren“; C: „trien“; D: „den“; E: „en“; F: „ptn“. G bedeutet $\log \bar{K}_{MA_4}$ (A Ammoniak).

¹⁾ Die Ansicht, dass die Komplexe um so stabiler seien, je edler das zugrunde liegende Metall ist, wurde schon von Abegg ausgesprochen, ohne dass er allerdings genügend Tatsachenmaterial zur Verfügung gehabt hätte, um diese Regel quantitativ zu prüfen. Vgl. Z. anorg. Ch. **20**, 453 (1899).

²⁾ Nur die Werte für das nicht mehr der Übergangsreihe angehörende Zn^{+2} sind durchwegs kleiner.

³⁾ Siehe A. E. Martell & M. Calvin, „Chemistry of the Metal Chelate Compounds“, New York 1952, Seite 190, Fig. 5.5. — Die Gerade, die man erhält, wenn man die Stabilitätskonstanten der „penten“-Komplexe in diesem Diagramm aufträgt, läuft den Geraden für die „tren“- und „trien“-Komplexe nahezu parallel.

Diese lineare Beziehung zwischen der freien Energie der Komplexbildung und der Energie, die bei der Anlagerung zweier Elektronen an das gasförmige Kation frei wird, wurde von *Schwarzenbach*¹⁾ und anderen dahin interpretiert, dass die Elektronenkonfiguration des Metallatoms im Komplex derjenigen des elementaren Metallatoms gleicht. Dies bedeutet aber, dass die Bindung der Ligandatome an das Metall in der ersten Übergangsreihe vorwiegend covalenter Natur sein muss. Da aber bei der Ionisation von Cu, Ni, Co ein Elektron der 3d-Schale abgelöst wird, lässt diese Beziehung ausserdem die Folgerung zu, dass die koordinative Bindung unter Beteiligung der Elektronen dieser inneren Schale zustande kommt und die Komplexe deshalb dem „inner orbital“ (Typ²⁾) angehören.

Diese Interpretation erklärt auch das Abfallen der Stabilitätskurve zum Zink. Dieses Metall, das nicht mehr der Übergangsreihe angehört, besitzt eine vollständig aufgefüllte 3d-Schale, die sich nicht an der Ausbildung der stabilen covalenten Bindungen beteiligen kann. Ein analoger Stabilitätsabfall wurde auch am Ende der zweiten (Pd > Cd) und dritten (Pt > Hg) Übergangsreihe beobachtet³⁾.

Auffallend ist der grosse Stabilitätsunterschied zwischen den Cadmium- und Quecksilberkomplexen. Beim „penten“ beträgt er 13,5 pK-Einheiten, beim „tren“ 10,5 pK-Einheiten. Auch hier spiegelt sich die grosse Komplexbildungstendenz des Hg in einer bemerkenswert hohen Ionisierungsspannung ($E_1 - E_2 = 29 \text{ V}$). Der edle Charakter des Quecksilbers, mit dem die grosse Stabilität der Quecksilberkomplexe zusammenhängen muss, ist bis heute schwer verständlich.

B) Der Chelateffekt bei den Polyaminen.

Die Stabilität der Polyaminkomplexe erhöht sich, wie Fig. 2 zeigt, mit wachsender Anzahl der Ligandatome des polyfunktionellen Komplexpartners. Dabei ist es aber nicht so, dass der Chelatkomplex mit Äthylendiamin etwa gleich stabil ist wie der entsprechende Diaminkomplex, oder derjenige mit einem Triamin etwa so stabil wie der Komplex mit drei Ammoniakmolekeln. Die Chelatkomplexe erweisen sich, von wenigen Ausnahmen abgesehen, als viel stabiler, was ein Vergleich der Kurve $\log \bar{K}_{MA}$ mit derjenigen von $\log K_{M_{\text{tren}}}$ oder $\log K_{M_{\text{trien}}}$ deutlich zeigt.

Als quantitatives Mass der durch die Chelatringbildung verursachten Stabilitätssteigerung wurde der Begriff des „Chelateffektes“ eingeführt, der durch folgenden Ausdruck definiert wird:

¹⁾ Siehe Anm. 6, Seite 6.

²⁾ *Martell & Calvin*, l. c., Seite 213.

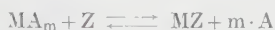
³⁾ Siehe Anm. 3, Seite 6.

$$\text{Chel} \equiv \log K_{\text{MZ}} - \log \bar{K}_{\text{MA}_m}$$

$$\text{wobei } \log \bar{K}_{\text{MA}_m} \equiv \sum_1^m \log K_{\text{MA}_m}$$

Z bedeutet einen Komplexpartner, der dem Metallion m Ligandatome zur Verfügung stellt (z. B. ein Polyamin mit m basischen N-Atomen), und A einen monofunktionellen Liganden (z. B. Ammoniak), dessen Ligandatom gleiches Komplexbildungsvermögen besitzt wie die m Ligandatome von Z.

Diese Grösse ist proportional der freien Energie folgender Austauschreaktion:



Nimmt man an, dass die Energie der Bindungen zwischen dem Metall und den Ligandatomen in den Komplexen MA_m und MZ gleich gross ist, so dass die Reaktionswärme des obigen Vorganges verschwindet ($\Delta H = 0$), so ist der Stabilitätszuwachs bei der Ringbildung (da $\Delta F = \Delta H - T \Delta S$) ausschliesslich auf eine Erhöhung des Entropiegliedes $T \Delta S$ zurückzuführen. Die theoretische Untersuchung des bei der Chelatringbildung zu erwartenden Entropieeffektes ist jedoch schwierig, und man gelangt eher zu einer Aussage, wenn man die freie Energie des Vorganges betrachtet¹⁾.

Man geht dabei von der Vorstellung aus, dass auch die Anlagerung eines polyfunktionellen Komplexpartners Z an ein Metallion über Zwischenstufen erfolgt, wobei erst nur ein Ligandatom, dann ein zweites usw. sich festsetzt.



wobei MZ^* , MZ^{**} usw. Zwischenstufen sind, bei welchen Z nur mit so viel Ligandatomen am Metall haftet, wie Sterne vorhanden sind.

Vergleicht man damit die stufenweise Anlagerung eines monofunktionellen Liganden A:



so erkennt man, dass die Wahrscheinlichkeit der Ringbildung Ib gegenüber der Anlagerung eines zweiten unabhängigen Ligandmoleküls IIb dadurch erhöht ist, dass sich das Ligandatom bereits in unmittelbarer Nähe des Metalls befindet, da es mit Hilfe einer mehr oder weniger langen Atomkette am Metallatom haftet. Dieselbe Überlegung gilt auch für die Reaktionen Ic im Vergleich zu IIc, Id gegenüber IId usw., solange sowohl unbenutzte Liganden an Z als auch freie Haftstellen an M zur Verfügung stehen. Je grösser die Anzahl m der Ligandatome des Komplexbildners, desto stärker wird sich deshalb die Bevorzugung der Ringbildung gegenüber der Anlagerung unabhängiger

¹⁾ Es wird in folgendem Abschnitt der Inhalt einer von G. Schwarzenbach verfassten Abhandlung über den Chelateffekt — *Helv.* **35**, 2344 (1952) — im Hinblick auf den bei den Polyaminen beobachteten Effekt kurz zusammengefasst.

Ligandmoleküle auswirken, d. h. desto grösser wird die Stabilität des Chelatkomplexes MZ gegenüber dem einfachen Komplex MA_m sein.

Um zu einer mehr quantitativen Aussage zu gelangen, muss die Aktivität a der ungebundenen Ligandatome der Zwischenkomplexe MZ^* , MZ^{**} ... in unmittelbarer Nähe der unbesetzten Koordinationsstellen des Metalls berechnet werden. Zu diesem Zwecke benutzt man den *Boltzmannschen* Ansatz:

$$a = a_L \cdot e^{-E/RT} \quad (I)$$

a_L bedeutet die Aktivität des ungebundenen Ligandatoms des am Metall haftenden Moleküls innerhalb der kleinen Enclave, die durch seine noch vorhandene freie Beweglichkeit gegeben ist.

E/N_A (N_A = Avogadro'sche Zahl) stellt die Energie dar, welche erforderlich ist, um das freie Ligandatom aus seiner Enclave in unmittelbare Nähe der Koordinationsstelle zu bringen.

Die Wahrscheinlichkeit einer Ringbildung wächst mit der Aktivität a , deren exponentielle Abhängigkeit von der freien Spannungsenergie E der sich bildenden Chelatringe zu der leicht einzusehenden Aussage führt, dass der Betrag des Chelateffektes durch die im Komplex vorhandenen Ringspannungen stark verringert wird. Es ist deshalb zu erwarten, dass der Chelateffekt stark von sterischen Faktoren abhängen wird, und zwar sowohl von der Geometrie des polyfunktionellen Komplexpartners als auch vom Radius und dem bevorzugten Bindungstyp des Kations. Er wird seine obere Grenze dann erreichen, wenn der polyfunktionelle Partner derart gut auf das Metallkation passt, dass keine Ringspannungen im Komplex auftreten. Für diesen spannungsfreien Zustand wurden, unter Annahme völliger Gleichartigkeit der Koordinationsstellen des Kations und der koordinativen Gleichwertigkeit aller Ligandatome des polyfunktionellen Komplexpartners mit dem einfachen Liganden A^1 , die Beziehungen (2) und (3) gefunden. Darnach beträgt der Chelateffekt für einen bifunktionellen Partner

$$\text{Chel} = \text{stat. Glied} + \log a_L \quad (2)$$

und für einen m -funktionellen Partner

$$\text{Chel} = \text{stat. Glied} + \sum_2^m \log a_L \quad (3)$$

wobei die Aktivität a_L von der Grösse der oben definierten Enclave, also von der Gliederzahl des sich bildenden Chelatringes abhängt.

In der Reihe „den, trien, tren, penten“ werden alle Ligandatome durch eine Äthylenbrücke zusammengehalten. Deshalb sollte a_L für alle Aminogruppen ungefähr gleich gross sein. Unter dieser Annahme erhält man statt (3)

$$\text{Chel} = \text{stat. Glied} + (m-1) \log a_L \quad (3')$$

¹⁾ Nach *J. Bjerrum* ist das Komplexbildungsvermögen der Metalle gegenüber Ammoniak ungefähr gleich gross wie gegenüber organischen Monoaminen. *Chem. Revs.* **46**, 381 (1950).

Da das statistische Glied numerisch unbedeutend ist, besagt die Gleichung (3'), dass der Chelateffekt bei einem m -funktionellen Polyamin Z $(m-1)$ mal so gross ist wie beim entsprechenden Diamin, also bei „en“.

$$\text{Chel}_Z \simeq (m-1) \text{Chel}_{\text{en}} \quad (3'')$$

Wird diese Beziehung nicht erfüllt, so bedeutet dies, dass Ringspannungen im Chelatkomplex vorhanden sind, oder dass die übrigen Voraussetzungen, unter denen (3'') abgeleitet wurde, nicht gelten.

Wie die nachfolgende Übersicht (s. Fig. 4) über den der Messung bisher zugänglichen Chelateffekt bei den Polyaminkomplexen des Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} zeigt, wird der nach (3'') zu erwartende Wert in einigen Fällen erreicht, nämlich bei



wobei besonders beim Cadmium der theoretische Wert sogar beträchtlich überschritten wird. Dies ist vielleicht damit zu erklären, dass beim $\text{Cd}(\text{en})$ die zur Ableitung von Gleichung (2) benutzte Annahme, dass alle sechs Koordinationsstellen des Kations sich gleich verhalten, nicht zutrifft. Wie das in derselben Triade stehende Hg^{+2} lagert vielleicht das Cd^{+2} die beiden ersten Ammoniakmolekel zu einem linear gebauten Teilchen an. Das Äthylendiamin kann aber die zwei einander gegenüberliegenden Koordinationsstellen nicht besetzen, was wohl die Ursache des so auffallend kleinen Chelateffektes des $\text{Cd}(\text{en})$ ist.

In Fig. 4 ist der aus den Stabilitätskonstanten berechnete Chelateffekt der Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} und Cd^{+2} -Komplexe der Polyamine aufgetragen.

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, dass mit wachsender Anzahl Ligandatome der Chelateffekt im allgemeinen ansteigt. Eine Ausnahme bildet das Triamin „ptn“, welches, im Gegensatz zum Triamin „den“, durchwegs kleinere Werte aufweist wie das Diamin „en“. Es gibt zwei Möglichkeiten, den kleinen Chelateffekt des Triaminopropans zu erklären. Entweder nimmt man an, dass nur zwei Aminogruppen am Metall haften und die dritte frei absteht, oder dass die Bindung der dritten Aminogruppe eine erhebliche Spannung im Komplex erzeugt und ihn deshalb nur wenig stabilisiert.

Um zu entscheiden, welche von diesen beiden Annahmen zutrifft, ist es naheliegend, die Stabilitätskonstanten der „ptn“-Komplexe mit den Konstanten der entsprechenden „en“-Komplexe zu vergleichen. Wenn das „ptn“ nur difunktionell auftritt, sollten die beiden Komplexe ungefähr gleich stabil sein. Wie die Fig. 2 zeigt, ist dies bei Kupfer und Zink annähernd der Fall. Die Komplexbildungskonstante des $\text{Cu}(\text{en})$ liegt nur um 0,3 pK-Einheiten tiefer als die entsprechende Konstante des „ptn“-Komplexes. Diese Differenz könnte durch den

statistischen Effekt der Bevorzugung des dreiligandigen gegenüber dem zweiligandigen Komplexbildner erklärt werden (er beträgt hier ungefähr 0,2 pK-Einheiten) und ferner auf die etwas höhere Basizität des „ptn“ zurückzuführen sein.

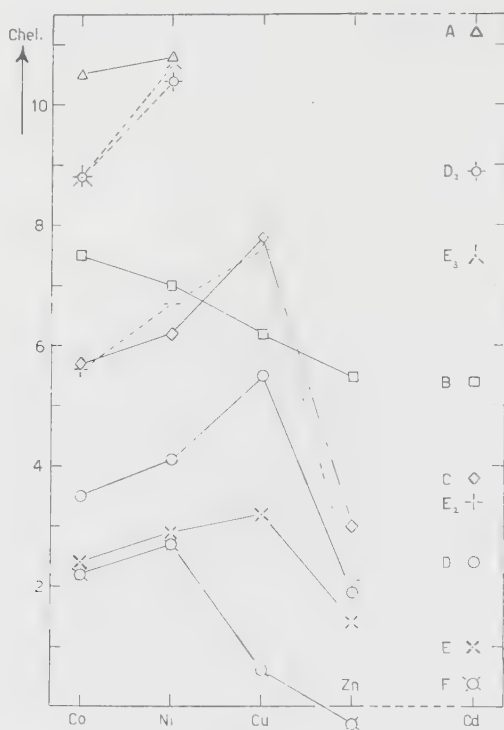


Fig. 4.

Chelateffekt beim Ersatz des Polyamins durch Ammoniak in der ersten Übergangsreihe (sowie bei Zn^{+2} und Cd^{+2}): A beim „pentaen“, B beim „tren“, C beim „trien“, D beim „den“, D₂ ist $\text{Chel} = \log \bar{K}_{\text{Mden}_2} - \log \bar{K}_{\text{MA}_4}$; E beim „ena“, E₂ ist $\text{Chel} = \log \bar{K}_{\text{Men}_2} - \log \bar{K}_{\text{MA}_4}$; E₃ ist $\text{Chel} = \log \bar{K}_{\text{Men}_3} - \log \bar{K}_{\text{MA}_4}$; F beim „ptn“.

Ein besserer Beweis für das Vorhandensein abstehender Amino-
gruppen ergibt sich aus der Basizität der Chelatkomplexe. Eine frei
abstehende oder nur lose gebundene Ligandgruppe muss besonders
leicht Protonen anlagern können, was sich in einer entsprechend er-
höhten Basizität des Komplexes äussern wird, d. h. in der Tendenz zur
Ausbildung von Hydrogenkomplexen. So fand man recht stabile Kom-
plexe der Zusammensetzung $\text{MH}(\text{ptn})$, während beim Triamin „den“
Hydrogenkomplexe nur bei Metallen beobachtet wurden, die die Ko-
ordinationszahl Zwei betätigen können (nämlich bei Ag^+ und Hg^{+2}).
Betrachtet man die Basizitätskonstanten der „ptn“-Komplexe:

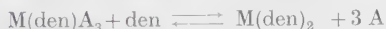
M	Co ⁺²	Ni ⁺²	Cu ⁺²	Zn ⁺²	Cd ⁺²	Hg ⁺² in 0,5-n. KCl	Hg ⁺² in 0,5-n. KBr
log K_{MHptn}^H	6,9	6,3	7,3	7,1	7,9	7,9	9,3

$$(\log K_{Hptn}^H = 9,6)$$

und vergleicht diese mit der Konstanten $\log K_{Cu(Hptn)(ptn)}^H = 7,9$, die offensichtlich der Basizität einer abstehenden Aminogruppe entspricht, so kommt man zum Schluss, dass im Cd(ptn)- und im Halogen enthaltenden Hg(ptn)-Komplex wahrscheinlich eine frei abstehende Aminogruppe vorhanden ist. Auch der Kupferkomplex Cu(ptn) ist stark basisch, was wiederum bedeutet, dass das „ptn“ vorwiegend bifunktionell angelagert worden ist.

Das Diäthylentriamin („den“) ist, wie schon Fig. 2 zeigt, verglichen mit dem Triamin „ptn“ ein wesentlich besserer Komplexbildner. Es vermag alle seine drei Aminogruppen an freie Koordinationsstellen des Metallions anzulagern. Dies ergibt sich hauptsächlich aus dem relativ hohen Chelateffekt, der auf die Ausbildung von zwei Chelatringen hinweist, andererseits aus dem schon erwähnten Fehlen von Hydrogenkomplexen.

Für dieses Triamin sind auch die Stabilitätskonstanten von Komplexen der Zusammensetzung $M(den)_2$ bekannt. Vergleicht man den Energiegewinn beim sukzessiven Ersatz des Ammoniaks durch das Triamin:



und macht dabei die Annahme, dass die freie Energie der Anlagerung von drei Ammoniakmolekeln an $M(den)$ gleich gross ist wie bei der Anlagerung an MA_3 , so erhält man für die Gleichgewichtskonstanten dieser Austauschreaktionen folgende Werte:

M	Co ⁺²	Ni ⁺²	Cd ⁺²
$\log K_{M(den)} - \log \bar{K}_{MA_3} \dots \dots \dots$	3,5	4,1	2,4
$\log K_{M(den)_2} - \log K_{MA_3} + \log K_{MA_3} \dots \dots$	5,3	6,3	6,5

Man erkennt also, dass die Anlagerung des zweiten Ligandmoleküls mit einem grösseren Energiegewinn verbunden ist wie diejenige des ersten. Analoge Verhältnisse wurden beim Ersatz des Ammoniaks durch „en“ beobachtet, wo beim Austausch der 3. und 4. sowie der 5. und 6. Molekel der Energiegewinn wesentlich grösser ist als beim Ersatz der beiden ersten Liganden¹⁾. Diese Erscheinung könnte mit dem Symmetriebestreben der Elektronenhülle des Metalls zusammenhängen¹⁾.

¹⁾ G. Schwarzenbach, *Helv.* **35**, 2358 (1952).

Im Hinblick auf die koordinativen Verhältnisse des Kupfers im $\text{Cu}(\text{den})_2$ -Komplex ist es von Interesse, die freie Energie folgender Austauschreaktion zu betrachten:



Unter der Annahme, dass bei der Anlagerung eines Ammoniakmoleküls an $\text{Cu}(\text{den})$ dieselbe Energie frei wird wie bei der Anlagerung eines vierten Ammoniakmoleküls an CuA_3 , erhält man für die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion:

$$\log K = \log K_{\text{Cu}(\text{den})_2} - \log \bar{K}_{\text{CuA}_4} + \log \bar{K}_{\text{CuA}_3} = 3,2$$

Macht man die Annahme, dass die vom zweiwertigen Kupfer bevorzugte Koordinationszahl Vier bei der Bildung von $\text{Cu}(\text{den})_2$ nicht überschritten wird und das zweite „den“ sich deshalb nur mit einer Aminogruppe anlagert, so entspricht dieser Austauschreaktion ein viel grösserer Energiegewinn, als die etwas höhere Basizität des „den“ gegenüber Ammoniak erwarten liesse. Auch kann es sich dabei nicht um einen rein statistischen Effekt der Bevorzugung eines dreiligandigen gegenüber einem einligandigen Komplexpartner handeln, denn dies würde eine Stabilitätssteigerung von nur etwa 0,5 pK-Einheiten verursachen. Es ist deshalb wohl anzunehmen, dass das Cu^{+2} -Ion im $\text{Cu}(\text{den})_2$ die Koordinationszahl Vier überschreitet, wie im $\text{Cu}(\text{en})_3^{-1}$ und CuA_5 -Komplex, obwohl sich bei diesen Beispielen die Stabilität des Komplexes bei Anlagerung des fünften Ligandatoms nur sehr wenig ändert (bei „en“ um 0,1 pK-Einheiten, bei Ammoniak sinkt sie sogar). Hier handelt es sich ja nicht um ein freies Ligandmolekül, das die schwache fünfte Koordinationsstelle besetzt, sondern um ein bereits am Metall haftendes, so dass die beobachtete Stabilitätssteigerung auf den Chelateffekt der Ringbildung zurückzuführen ist. Wegen der geringen freien Energie, die mit der Anlagerung eines freien Ligandmoleküls an die fünfte Koordinationsstelle verbunden ist, sollte diese Stabilitätssteigerung von $\text{Cu}(\text{den})_2$ gegenüber $\text{Cu}(\text{den})\text{A}$, trotz der Anlagerung einer fünften Aminogruppe, nur die Grössenordnung des Chelateffektes von $\text{Cu}(\text{en})^{2+}$, also eines einfachen Ringschlusses, zeigen. Dies trifft auch sehr gut zu, indem $\log K_{\text{Cu}(\text{en})} - \log \bar{K}_{\text{MA}_2} = 3,2$ ist, was mit $\log K$ der betrachteten Austauschreaktion übereinstimmt.

Interessant ist der Vergleich des Komplexbildungsvermögens der beiden Tetramine „tren“ und „trien“. An dieser Gegenüberstellung kann der Einfluss der sterischen Verhältnisse des Ligandmoleküls auf die Stabilität bzw. den Chelateffekt des Komplexes studiert werden.

¹⁾ J. Bjerrum & E. J. Nielsen, Acta chem. scand. **2**, 299 (1948).

²⁾ Der Chelateffekt von $\text{Cu}(\text{en})_2$ oder $\text{Cu}(\text{en})_3$ ist hier nicht massgebend, weil dessen Grösse durch den auf Seite 13 beschriebenen Symmetrieeffekt, der hier keine Rolle spielen dürfte, bestimmt wird.

Wie in Fig. 4 deutlich zum Ausdruck kommt, ist der Chelateffekt der „tren“-Komplexe ausser bei Cu^{+2} grösser als bei den „trien“-Komplexen. Eine Erklärung für die Ausnahmestellung des Kupfers ergibt sich aus dem unterschiedlichen Koordinationsvermögen der betrachteten Metalle. Das zweiwertige Kupfer zeigt eine ausgesprochene Tendenz zur Bildung von covalenten Bindungen. Es bevorzugt die Koordinationszahl Vier und den planaren dsp^2 -Bindungstyp. Aus diesem Grunde ist die relativ geringe Stabilität der $\text{Cu}(\text{tren})$ -Komplexe offensichtlich dadurch zu erklären, dass das verzweigte Tetramin „tren“, im Gegensatz zum offenkettigen „trien“, die vom Kupfer bevorzugte planare Konfiguration nicht ausbilden kann¹⁾. Wie das Fehlen von stabilen Hydrogenkomplexen der Zusammensetzung $\text{CuH}(\text{tren})$ zeigt, haftet das „tren“ dennoch mit allen vier Aminogruppen am Metall. Es ist deshalb wohl anzunehmen, dass sich die Ligandatome im $\text{Cu}(\text{tren})$ -Komplex in der durch das „tren“-Molekül sterisch bevorzugten tetraedrischen Konfiguration um das Metall anordnen²⁾.

Schwieriger ist es zu erklären, weshalb bei den übrigen untersuchten Komplexen das „tren“ als Komplexpartner bevorzugt wird. Unter der Annahme tetraedrischer Anordnung der Ligandatome könnte diese Erscheinung mit dem Symmetriestreben der Elektronenhülle der Metalle zusammenhängen³⁾. Das „tren“-Tetraeder kann nämlich eine höhere Symmetrie aufweisen wie das mit der „trien“-Molekel gebildete Tetraeder. Bei den Ionen der zweiten Nebengruppe ist die Ausbildung einer tetraedrischen Konfiguration zu erwarten⁴⁾. Sie könnte aber auch bei Nickel und Kobalt unter Ausbildung ionaler Bindungen auftreten, wie dies z. B. am stark paramagnetischen $\text{Ni}(\text{en})_2$ -Komplex⁵⁾ bewiesen wurde.

Dass das „trien“ für die untersuchten Metallionen (ausser Cu^{+2}) einen weniger guten Komplexpartner darstellt wie das „tren“, zeigt sich auch in der Basizität dieser Komplexe, d. h. in der Tendenz, unter Ringöffnung ein Proton anzulagern. Während beim „tren“ nur bei Nickel und Quecksilber schwache Hydrogenkomplexe gefunden wurden, sind beim „trien“ von der ganzen Reihe der hier betrachteten Metalle Hydrogenkomplexe bekannt. Wie aus dem hohen Chelateffekt zu erwarten, weist dabei das $\text{Cu}(\text{trien})$ die schwächste Basizität auf.

¹⁾ Ackermann, Prue & Schwarzenbach, *Nature*, **163**, 724 (1949).

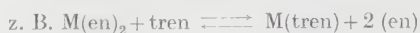
²⁾ Für die Möglichkeit der Existenz dieses beim zweiwertigen Kupfer ungewöhnlichen Bindungstyps sprechen auch Überlegungen, die an den Grössen magnetischer Dipolmomente verschiedener Cu^{+2} -Komplexe angestellt wurden. Martell & Calvin, l. c., Seite 219.

³⁾ Siehe auch Seite 13.

⁴⁾ Entweder durch Ausbildung des sp^3 -Bindungstyps oder von ionalen Bindungen.

⁵⁾ Rosenbohm, *Z. physik. Chem.* **93**, 693 (1919).

Einen Einblick in das Komplexbildungsvermögen der Tetramine vermittelt auch der beim Ersatz von zweimal „en“ durch „tren“ bzw. „trien“ zu beobachtende Chelateffekt. Es entspricht ihm die freie Energie folgender Austauschreaktion:



$$\text{wofür } \text{Chel} = \log K = \log K_{M(\text{tren})} - \log \bar{K}_{M(\text{en})_2}$$

Dieser Chelateffekt, wie er aus Fig. 4 abgelesen werden kann, ist bei „trien“ praktisch Null. Auch für den Austausch mit „tren“ ist er verhältnismässig klein, beim koordinativ abnormen Cu(tren) sogar negativ, und erreicht nur beim Zn^{+2} den nach Gleichung (3) zu erwartenden Wert. Am besten scheint sich das Tetramin „tren“ also für die tetraedrische Konfiguration bevorzugende Zink als Komplexpartner zu eignen. Der im allgemeinen geringe Chelateffekt bei den übrigen Metallen wird hingegen darauf zurückzuführen sein, dass die Koordination der Aminogruppe in den „tren“- und „trien“-Komplexen durch das Auftreten erheblicher Ringspannungen erschwert wird.

Bei der Untersuchung der Metallkomplexe des Hexamins „penten“ interessierte vor allem die Frage, ob alle sechs Ligandatome des Komplexparkers sich an ein einzelnes Metallion anzulagern vermögen. Um dies zu entscheiden, kann man einerseits den Chelateffekt der Komplexe, andererseits deren Basizitätskonstanten betrachten.

Die Chelateffekte der „penten“-Komplexe, die wegen mangelnder Kenntnis der Stabilitätskonstanten der Hexaammoniakkomplexe nur für Co^{+2} , Ni^{+2} und Cd^{+2} berechnet werden können, sind in Tab. 3 zusammengestellt worden.

Tabelle 3.

	Mn^{+2}	Fe^{+2}	Co^{+2}	Ni^{+2}	Cu^{+2}	Zn^{+2}	Cd^{+2}
$\log K_{M(\text{penten})} - \log \bar{K}_{\text{MA}_6} \dots$			10,5	10,8			11,2
$\log K_{M(\text{penten})} - \log \bar{K}_{M(\text{en})_2} \dots$	3,6	1,5	1,7	0,1	2,1	3,2	3,9
$\log K_{M(\text{penten})} - \log \bar{K}_{M(\text{den})_2} \dots$			1,7	0,4	1,1	1,8	2,4

Wenn sich alle sechs Ligandatome des „penten“ an das Metallion anzulagern vermögen, bilden sich fünf Fünferinge aus, und es sollte nach Gleichung (3'') bei spannungsfreier Koordination der fünffache Betrag vom Chelateffekt des „en“ zu beobachten sein. Ein so hoher Chelateffekt tritt aber nur beim $\text{Cd}(\text{penten})$ -Komplex auf, ja, er wird hier sogar noch wesentlich überschritten (um 6,2 Einheiten), was wohl teilweise auf die schon erwähnte¹⁾ Ungültigkeit von Gleichung (2) für die Cadmiumkomplexe zurückzuführen ist. Die Werte des Chelateffektes für den Co^{+2} - und Ni^{+2} -Hexaminkomplex zeigen hingegen, dass

¹⁾ Siehe Seite 11.

bei deren Bildung Ringspannungen auftreten. Noch deutlicher kommt dies in dem sehr kleinen Chelateffekt des Ersatzes von „penten“ durch drei Molekel „en“ bzw. zwei Molekel „den“ zum Ausdruck, der in der zweiten und dritten Zeile der Tab. 3 aufgezeichnet ist.

Vergleicht man die experimentell gefundenen Werte des Chelateffektes mit den Basizitätskonstanten $K_{MHpenten}^H$, so wird eine Beziehung deutlich, die schon beim Vergleich von „tren“ mit „trien“ und von „ptn“ mit „den“ beobachtet wurde. Das Vorhandensein von Spannungen im Komplex, das sich in einer Verringerung des Chelateffektes auswirkt, begünstigt die Anlagerung eines Protons. Demzufolge ist zwischen dem Chelateffekt und der Basizitätskonstanten eine reziproke Beziehung zu erwarten. Dies trifft bei den betrachteten Fällen sehr gut zu, indem das Produkt aus Chel und $\log K_{MHpenten}^H$ innerhalb der Fehlergrenzen konstant ist.

	$\log K_{Mpenten} - \log \bar{K}_{MA_5}$	$\log K_{MHpenten}^H$	Produkt
Co^{+2}	10,5	$6,95 \pm 0,1$	73,0
Ni^{+2}	10,8	$6,75 \pm 0,2$	72,9
Cd^{+2}	11,2	$6,49 \pm 0,2$	72,7

Wie die Tab. der Basizitätskonstanten auf Seite 596 zeigt, weisen die Hg^{+2} -, Cu^{+2} - und Zn^{+2} -Komplexe die stärkste Basizität auf. $\log K_{MHpenten}^H$ dieser Komplexe liegt nur um etwa 2 pK-Einheiten tiefer als die erste Basizitätskonstante der freien Base. Wie dies auf Seite 596 dargelegt wurde, beweist die geringe Erniedrigung des pK-Wertes durch das komplexgebundene Metall das Vorhandensein einer abstehenden Aminogruppe, an welche das Proton des Hydrogenkomplexes angelagert wird. Vergleicht man die bei den Cu^{+2} - und Hg^{+2} -Komplexen gefundenen zweiten und dritten Basizitätskonstanten mit der ersten, so lässt sich ausserdem zeigen, dass nicht mehr als eine abstehende Aminogruppe vorhanden sein kann. Dies bedeutet aber, dass das „penten“ in diesen Komplexen pentafunktionell auftritt.

	$\log K_{MHpenten}^H$	$\log K_{MH_2penten}^H$	$\log K_{MH_3penten}^H$
Cu^{+2}	8,16	3,6	3,2
Hg^{+2}	8,6	4,7	2,6

Wie aus dieser Gegenüberstellung ersichtlich ist, ist die freie Energie, die bei der Anlagerung des zweiten und dritten Protons abgegeben wird, bedeutend kleiner als bei der Anlagerung des ersten Protons. Ein Vergleich mit den Basizitätskonstanten der freien Base

zeigt¹⁾, dass es sich dabei nicht um eine elektrostatisch zu erklärende Acidifizierung handeln kann, denn diese würde eine viel kleinere Basizitätsänderung zur Folge haben. Die geringe freie Energie der Protonanlagerung lässt sich vielmehr damit erklären, dass bei der Bildung von $\text{MH}_2(\text{penten})$ bzw. $\text{MH}_3(\text{penten})$ ein Chelatring geöffnet werden muss. – Pentafunktionell tritt das Hexamin aber auch im Zinkkomplex auf, wie einerseits aus der erwähnten hohen Basizität des Komplexes, andererseits aus der Tatsache gefolgert werden kann, dass bei der Untersuchung dieser Komplexbildung keine Hydrogenkomplexe der Zusammensetzung $\text{MH}_2(\text{penten})$ und $\text{MH}_3(\text{penten})$ gefunden wurden.

In den „penten“-Komplexen des Cd^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} und Fe^{+2} verhält sich das Hexamin offensichtlich hexafunktionell. Die Basizität dieser Komplexe ist wesentlich geringer als bei den Komplexen mit abstehenden Aminogruppen, weshalb angenommen werden muss, dass die freie Energie der Anlagerung eines Protons um die für die Ablösung eines der koordinierten Ligandatome benötigte Energie vermindert ist. Wie aus den Basizitätskonstanten ersichtlich ist, ist diese Ablösungsenergie beim Cd^{+2} am grössten, die Chelatringe also dort am stabilsten, was sich auch in dem erwähnten grossen Chelateffekt zeigte. So scheint es, dass im $\text{Cd}(\text{penten})$ -Komplex die Übereinstimmung zwischen dem Koordinationsvermögen des Metalls und der Struktur des hexafunktionellen Polyamins „penten“ am besten ist.

¹⁾ Siehe Tab. 1, Seite 584.

Lebenslauf

Am 18. Mai 1922 wurde ich, *Paul Heinrich Moser*, in Zürich als Sohn von Paul Moser, Bürger von Herzogenbuchsee (Kanton Bern), geboren. Die Primarschule besuchte ich in Zollikon, die Mittelschule am Kantonalen Gymnasium und am Institut Tschulok in Zürich. Im Frühjahr 1941 bestand ich die Maturitätsprüfung (Typus B) und liess mich im Sommersemester desselben Jahres an der Philosophischen Fakultät II der Universität Zürich immatrikulieren. Als Hauptfach wählte ich Chemie, als Nebenfächer Physik, Mineralogie und Mathematik. Vorlesungen auf dem Gebiete der Chemie und physikalischen Chemie besuchte ich bei den Herren Professoren P. Karrer, G. Schwarzenbach, H. v. Halban, C. Clusius und H. Schmid. Die vorliegende Arbeit führte ich in der Zeit vom Sommer 1948 bis Winter 1951—52 unter der Leitung von Herrn Prof. G. Schwarzenbach aus. Vom Oktober 1949 bis zum Oktober 1951 war ich Assistent an der analytischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Zürich.

